

Kristallchemische Untersuchungen an Komplexen von Kronenethern und Cryptanden  
mit Übergangsmetallhalogeniden

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin  
Pirka Kruse, geb. Wischlinsky

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften –  
der Technischen Universität Berlin  
genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

Promotionsausschuß:  
Vorsitzender: Prof. Dr. Schomäcker  
Berichter: Prof. Dr.-Ing. Joachim Pickardt  
Berichter: Prof. Dr. Herbert Schumann

Tag der mündlichen Prüfung: 11. April 2001

Berlin 2001

Die vorliegende Arbeit entstand von Oktober 1995 bis Dezember 1999 am  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Lehrerbildung in der Chemie  
an der Technischen Universität Berlin

Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Pickardt

danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H. Schumann

danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Ich bedanke mich weiterhin bei Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen  
haben.

## Abstract

Kruse, Pirka

Kristallchemische Untersuchungen an Komplexen von Kronenethern und Cryptanden mit Übergangsmetallhalogeniden.

Komplexe von Salzen der Metalle Quecksilber, Cadmium und Kupfer mit den Kronenethern 2,3-Benzo-1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadec-2-en (Benzo[15]-Krone-5) und 2,3-Benzo-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadec-2-en (Benzo[18]-Krone-6) und den Kryptanden 4,7,13,16,21-Diazapentaoxa-1,10-bicyclo[8.8.5]tricosan (Cryptand[2.2.1]) und 4,7,13,16,21,24-Diazahexaoxa-1,10-bicyclo-[8.8.8]hexacosan (Cryptand[2.2.2]) als Liganden wurden in einkristalliner Form synthetisiert und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Kristallstrukturen werden diskutiert und mit ähnlichen Verbindungen verglichen.

Bei der Umsetzung von Quecksilber- Cadmium- oder Kupfersalzen, teilweise in Gegenwart von Kaliumsalzen mit Cryptand[2.2.2], gelang die Synthese eines Kupfer- und eines Quecksilberkomplexes in einkristalliner Form. In beiden ist Kalium in den Ligandenhohlraum eingelagert und von den sechs Sauerstoff- und den zwei Stickstoffatomen achtfach koordiniert. Der Kupferkomplex  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$  enthält als Anion  $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ , die Quecksilberverbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$   $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ . Bei der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{HgI}_4$  mit Cryptand[2.2.1] wurde ebenfalls Kalium in den Ligandenhohlraum eingelagert, wohingegen der Ligand bei der Umsetzung von  $\text{HgBr}_2$  protoniert wurde. Es entstand ein Komplex mit dimerem Anion:  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5][\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ .

Weiterhin wurde ein Komplex mit Benzo[15]Krone-5 synthetisiert, und zwar  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ . Hier befindet sich Kalium aufgrund seiner Kationengröße zwischen 2 Ligandmolekülen. Dagegen bilden in den Komplexen von Benzo[18]Krone-6 mit Quecksilber- bzw. Cadmiumsalzen diese Metalle die Zentralatome.

## Inhaltsverzeichnis

|  | Seite |
|--|-------|
| 1. Theoretische Grundlagen   |       |
| 1.1 Einleitung   | 7     |
| 1.2 Züchtung, Auswahl und Analyse der Kristalle  | 8     |
| 1.3 Einkristalldiffraktometer  | 9     |
| 1.4 Kronenether und Kryptanden   | 10    |
| 2. Komplexverbindungen der Cryptanden [2.2.2] ( $C_{18}H_{36}N_2O_6$ )<br>und [2.2.1] ( $C_{16}H_{32}N_2O_5$ ) |       |
| 2.1 $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_2[Cu_4I_6]$ , (1)   | 14    |
| 2.1.1 Darstellung und Charakterisierung  | 14    |
| 2.1.2 Diffraktometermessung  | 15    |
| 2.1.3 Auswertung der Meßdaten  | 15    |
| 2.1.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 16    |
| 2.2 $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_2[Hg_2I_6]$ , (2)   |       |
| 2.2.1 Darstellung und Charakterisierung  | 26    |
| 2.2.2 Diffraktometermessung  | 27    |
| 2.2.3 Auswertung der Meßdaten  | 27    |
| 2.2.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 28    |
| 2.3 $[K(C_{16}H_{32}N_2O_5)]_2[Hg_2I_6]$ , (3)   |       |
| 2.3.1 Darstellung und Charakterisierung  | 40    |
| 2.3.2 Diffraktometermessung  | 40    |
| 2.3.3 Auswertung der Meßdaten  | 41    |
| 2.3.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 41    |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.4   | $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$ , (4)   |    |
| 2.4.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 52 |
| 2.4.2 | Diffraktometermessung  | 52 |
| 2.4.3 | Auswertung der Meßdaten  | 53 |
| 2.4.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 54 |
| 3.    | Komplexverbindungen der Kronenether Benzo-[15]Krone-5<br>( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) und Benzo-[18]Krone-6 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ ) |    |
| 3.1   | $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (5)  |    |
| 3.1.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 64 |
| 3.1.2 | Diffraktometermessung  | 65 |
| 3.1.3 | Auswertung der Meßdaten  | 65 |
| 3.1.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 66 |
| 3.2   | $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (6)  |    |
| 3.2.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 75 |
| 3.2.2 | Diffraktometermessung  | 76 |
| 3.2.3 | Auswertung der Meßdaten  | 76 |
| 3.2.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 77 |
| 3.3   | $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$ , (7)   |    |
| 3.3.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 86 |
| 3.3.2 | Diffraktometermessung  | 87 |
| 3.3.3 | Auswertung der Meßdaten  | 87 |
| 3.3.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 88 |
| 3.4   | $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$ , (8)   |    |
| 3.4.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 95 |
| 3.4.2 | Diffraktometermessung  | 95 |
| 3.4.3 | Auswertung der Meßdaten  | 96 |
| 3.4.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 97 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.5   | $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (9)  |     |
| 3.5.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 105 |
| 3.5.2 | Diffraktometermessung  | 105 |
| 3.5.3 | Auswertung der Meßdaten  | 106 |
| 3.5.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 107 |
| 3.6   | $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (10) |     |
| 3.6.1 | Darstellung und Charakterisierung  | 114 |
| 3.6.2 | Diffraktometermessung  | 114 |
| 3.6.3 | Auswertung der Meßdaten  | 115 |
| 3.6.4 | Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells  | 116 |
| 4.    | Zusammenfassung  | 123 |
| 5.    | Literaturverzeichnis   | 127 |

# 1. Theoretische Grundlagen

## 1.1 Einleitung <sup>[1]</sup>

Durch die Aufklärung einer Kristallstruktur läßt sich die genaue räumliche Anordnung aller Atome in einer chemischen Verbindung bestimmen und infolgedessen lassen sich Aussagen über deren Konstitution, Bindungslängen und -winkel sowie die Dichte treffen.

Max von Laue erkannte 1912, daß aufgrund des dreidimensional gitterartigen Aufbaus Interferenz erfolgt, wenn Strahlung mit einer Wellenlänge, die den Atomabständen entspricht, auf einen Kristall trifft.<sup>[2]</sup> Diese beobachtbaren Reflexe, die durch Ablenkung in verschiedene Raumrichtungen entstehen, bezeichnet man als Röntgenbeugung, deren Vermessung und Bestimmung der Atomanordnung im Kristall Röntgenstrukturanalyse.

Auch die Kenntnis der Symmetrie im Kristall ist aus vielerlei Gründen wichtig. Liegt z.B. eine Spiegelebene oder ein Inversionszentrum vor, genügt es, die Hälfte der Atome zu bestimmen, um die ganze Struktur zu ermitteln. Andererseits hat die Symmetrie eines Kristalls oftmals Einfluß auf die optischen oder elektrischen Eigenschaften.

Aus der Kombination aller Symmetrieelemente einschließlich der Translation ergeben sich die 230 Raumgruppen, denen sich alle Kristalle zuordnen lassen.

Für die Auflösung einer Kristallstruktur wird im Anschluß an die Messung die Raumgruppe anhand der Auslöschung der gemessenen Reflexe hkl bestimmt.

## 1.2 Züchtung, Auswahl und Analyse der Kristalle

Der Röntgenstrukturanalyse voran geht zunächst einmal die Gewinnung eines geeigneten Einkristalls. Um einen solchen zu erhalten, sollte sowohl die Keimbildungs- als auch die Wachstumsgeschwindigkeit recht klein sein. Kristallzüchtung kann aus einer Lösung, einer Schmelze oder der Gasphase erfolgen.<sup>[1]</sup>

Alle Kristalle der vorliegenden Arbeit wurden aus Lösungen erhalten, teilweise durch Verdunsten des Lösungsmittels und damit Konzentrationserhöhung an der Oberfläche des Lösungsmittels, teilweise durch Diffusion an bzw. in der Diffusionsgrenzschicht.

Die mittels dieser Verfahren erhaltenen Kristalle wurden mikroskopisch auf Meßbarkeit hin untersucht und anschließend durch CHN-Analyse und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Die CHN-Analysen wurden mit dem Elementaranalysator vom Typ Perkin Elmer 2400 durchgeführt. Dazu wird die Substanz unter Sauerstoffzufuhr zu Kohlendioxid, Wasser und Stickoxiden verbrannt sowie Stickoxide anschließend zu Stickstoff reduziert. Die Bestandteile werden chromatografisch getrennt und über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert.

Die IR-Spektren wurden auf dem Nicolet Magna IR-Spektrometer 750 im Wellenzahlenbereich von 150 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.<sup>[3,4]</sup>

Während der Durchführung dieser Arbeit war das Gerät lange Zeit defekt, so daß zu einigen hergestellten Verbindungen keine IR-Spektren vorliegen.



### 1.3 Einkristalldiffraktometer

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgt mittels eines Einkristalldiffraktometers. Diese Diffraktometer verfügen über alle drei Drehachsen, die sich in einem Punkt schneiden. Dies ist gerade der Punkt, wo der Einkristall zentriert werden muß. Während der Messung wird der Kristall in alle Richtungen zum einfallenden Strahl gedreht und es erfolgt Interferenz, wenn die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

erfüllt ist.

Mittels eines vierten Kreises werden die entsprechenden Intensitäten registriert. Zwei Varianten solcher Vierkreisdiffraktometer haben sich durchgesetzt: die Eulergeometrie, verwendet im Syntex P2<sub>1</sub>, und die Kappa-Geometrie, angewandt im CAD4-Diffraktometer.

Sämtliche Einkristalle dieser Arbeit wurden mit dem Syntex P2<sub>1</sub> vermessen.

Das nach der Eulergeometrie aufgebaute Syntex P2<sub>1</sub> ist horizontal um den  $\omega$ -Kreis drehbar, senkrecht dazu steht der  $\chi$ -Kreis, auf dessen Innenseite der Goniometerkopfschlitten vertikal im Kreis fahren kann. Mittels des  $\phi$ -Kreises schließlich läßt sich dieser Goniometerkopf um seine eigene Achse drehen. Der vierte Kreis,  $\theta$ , trägt das Zählrohr und ist coaxial mit dem  $\omega$ -Kreis.

Ist der Kristall auf dem Diffraktometer zentriert, wird die Elementarzelle sowie die Orientierungsmatrix bestimmt, die die Abmessungen der reziproken Elementarzelle angibt.

Die Bestimmung der Orientierungsmatrix erfolgte hier jeweils durch eine Drehkristallaufnahme, von der 20 bis 25 starke Reflexe ausgewählt und ausgemessen wurden, um schließlich deren Winkel und Intensitäten zu vermessen.

Letztlich wird ein entsprechendes Segment im reziproken Raum im  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan vermessen. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse einen Datensatz, bestehend aus Winkeln und Intensitäten der Reflexe.

## 1.4 Kronenether und Kryptanden

Die Entdeckung des ersten Kronenethers durch Pedersen im Jahre 1967<sup>[5]</sup> erfolgte rein "zufällig". Er gewann als ersten Kronenether einen cyclischen Hexaether und bezeichnete diese Gruppe als "Kronen"-Verbindungen. Aus der anfänglichen Bezeichnung entwickelte sich später das für den täglichen Gebrauch praktikable Trivialnamensystem, das lediglich zur Identifizierung dieser Verbindungen dient<sup>[6]</sup>.

Die Ringgröße der Krone steht dabei zu Beginn der Bezeichnung in eckigen Klammern, darauf folgt die Gesamtbezeichnung "Krone", an die sich, durch Bindestrich getrennt, noch die Zahl der Donoratome anschließt. Für den ersten Kronenether ergab sich danach die Bezeichnung [18]Krone-6. Teilweise wird auch diese Bezeichnung in der Literatur noch weiter vereinfacht in 18Krone-6 oder auch 18C6<sup>[6]</sup>.

Interesse weckten diese Verbindungen wegen ihrer guten Kristallisierbarkeit und wegen ihres Löslichkeitsverhaltens. Während sich z. B. [18]Krone-6 in Methanol nur wenig löst, geht die Substanz durch Zugabe von Natriumsalzen sehr leicht in Lösung. Neben den unterschiedlichen Ringgrößen hatte Pedersen auch Kronenether mit ankondensierten Ringen synthetisiert. So ist von den monobenzokondensierten [18]Krone-6 bis zu hexabenzokondensierten [18]Krone-6 jeder Kronenether bekannt. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Kronenether nimmt die Anwendungsbreite in der Synthese immer mehr zu. Mit vielen Metallverbindungen entstehen je nach Kationendurchmesser 1/1-Verbindungen, bei denen sich das Kation in der Mitte des Kronenethers befindet bzw. 1/2-Verbindungen, bei denen das Kation von zwei Kronenethermolekülen eingeschlossen ist<sup>[7, 8, 9]</sup>.

Insbesondere Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallen sind sehr gut untersucht. Ein stabiler Komplex entsteht dann, wenn Kationendurchmesser und Hohlraumgröße des Kronenethers ähnlich sind.

| Kronenether      | Ringgröße / pm | Ionenselektivität                        |
|------------------|----------------|--|
| Benzo[15]Krone-5 | 170 - 220      | $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ |
| Benzo[18]Krone-6 | 260 - 320      | $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ |

Ende der 60er Jahre wurden von Lehn <sup>[10]</sup> die Kryptanden entdeckt <sup>[11]</sup>. Hierbei handelt es sich um polycyclische Liganden, deren Brückenkopfstickstoffatome durch mehrere Brücken miteinander verbunden sind. Die Brücken enthalten eine unterschiedliche Anzahl an Hetero- oft Sauerstoffatomen. Zur Kurzbezeichnung der Kryptanden wird die Zahl der Donorstellen in jeder Brücke angegeben. Der am leichtesten zugängliche und daher am besten charakterisierte Ligand ist der Cryptand[2.2.2].

Aufgrund ihres 3-dimensionalen Aufbaus vermögen diese Verbindungen sehr stabile Komplexe, die Kryptate, mit Alkali- und Erdalkalimetallen zu bilden. Infolge der Hohlkugelstruktur ist die Selektivität der Kryptanden bezüglich des einzuschließenden Kations und der Stabilität der Komplexe höher als die der Kronenetherverbindungen<sup>[12]</sup>. Dabei spielt für Komplexe mit Alkalimetallen die Hohlraumgrößenselektivität, d. h. das Verhältnis von Hohlraumgröße und Ionenradius, die entscheidende Rolle <sup>[13]</sup>, wohingegen mit Erdalkalimetallen zwar sehr stabile Komplexe entstehen, deren Selektivität jedoch nicht sehr hoch ist.

| Kryptand        | Hohlraumgröße / pm | Ionenselektivität  |
|-----------------|--------------------|--|
| Cryptand[2.2.1] | 115                | $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+}$ |
| Cryptand[2.2.2] | 140                | $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+}$ |

Die Kryptanden finden z. B. Anwendung zur Trennung von Kationengemischen und zur selektiven Extraktion bestimmter Elemente aus Salzlösungen.

Durch die Komplexierung von Kationen mit Kronenethern werden nicht solvatisierte Anionen freigesetzt, die als Nucleophile, Basen oder Oxidationsmittel wirken können <sup>[14, 15, 16, 17]</sup>.

Mittlerweile sind die Strukturen und die bemerkenswerten Komplexierungseigenschaften <sup>[18, 19]</sup> der Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallen sehr intensiv untersucht. Das Interesse richtet sich daher immer mehr auf Komplexverbindungen mit Nebengruppenmetallen. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit den Hexaoxamakrocyclen [18]Krone-6, Benzo[18]Krone-6 und Dibenzo[18]Krone-6, von denen neben Komplexen mit Alkalimetallen auch mehrere Komplexe mit Nebengruppenmetallen bekannt sind.

Mit [18]Krone-6 sind Komplexe von  $\text{HgX}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  <sup>[20]</sup>,  $\text{I}$  <sup>[21]</sup>,  $\text{SCN}$  <sup>[22]</sup> bekannt, von  $\text{CdX}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  <sup>[20]</sup>,  $\text{Br}$  und  $\text{I}$  <sup>[23]</sup> sowie  $\text{CN}$  <sup>[24]</sup>.

Mit Benzo[18]Krone-6 existiert bisher lediglich der Komplex mit  $\text{HgI}_2$  <sup>[25]</sup>.

Nur in unkomplexierter Form ist der Ligand Benzo[18]Krone-6 noch erfaßt <sup>[26]</sup>.

Mit Dibenzo[18]Krone-6 sind Komplexe von  $\text{HgX}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  <sup>[27]</sup> und  $\text{I}$  <sup>[28]</sup> bekannt.

Beim Umsetzen des Kronenethers mit  $\text{AgX}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  <sup>[29]</sup> bzw.  $\text{CuCl}_2$  <sup>[30]</sup> in Gegenwart von  $\text{KX}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  bzw.  $\text{NaCl}$  sowie  $\text{HgI}_2$  in Gegenwart von  $\text{KI}$  wurde in allen Fällen das Alkalimetall mit Dibenzo[18]Krone-6 komplexiert.

Mit [15]Krone-5 <sup>[31]</sup> sind Komplexe von  $\text{CdX}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  <sup>[32]</sup>, von  $\text{ZnX}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  <sup>[33]</sup>,  $\text{NO}_3$  <sup>[34]</sup> bekannt, bei dem Cadmium bzw. Zink vom Kronenether komplexiert ist. Weiterhin liegen die Strukturen von [15]Krone-5 mit  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  <sup>[35]</sup>,  $\text{Cl}$  <sup>[36]</sup> vor, in denen der Ligand jedoch kein Zink enthält.

Weniger untersucht ist der Kronenether Benzo[15]Krone-5. Neben Komplexen mit  $\text{NaI}$  <sup>[37]</sup>, wo Natrium das Zentrum des Kronenethers besetzt und  $\text{KI}$  <sup>[38]</sup>, wo sich Kalium aufgrund seiner Kationengröße zwischen zwei Kronenethermolekülen befindet, existieren mit Nebengruppenmetallen Komplexe mit  $\text{CuCl}_2$  <sup>[39]</sup> und  $\text{CuClO}_4$  <sup>[40]</sup>, in denen Kupfer im Zentrum des Kronenethers sitzt.

Bei der Umsetzung von Benzo[15]Krone-5 mit  $\text{HgCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{NaCl}$  wurde Natrium im Liganden komplexiert, mit Quecksilberiodid entstand hier das interessante Anion  $\text{Hg}_3\text{I}_8^{2-}$ , von dem zwei der endständigen Iodatome eine Wechselwirkung zum Natriumion des jeweiligen Kronenethers ausbilden. <sup>[41]</sup> Bei der Umsetzung von Benzo[15]Krone-5 mit  $\text{CdI}_2$  <sup>[32]</sup> blieb der Ligand unkomplexiert.

Komplexe mit Kronenethern anderer Ringgrößen sind, Alkali- und Erdalkalimetalle ausgenommen, weitaus weniger bekannt. So wurden von [12]Krone-4 z. B. lediglich ein  $\text{Mn(II)}$ -, ein  $\text{Ag(I)}$ - und ein  $\text{Cu(II)}$ -Komplex <sup>[42]</sup> beschrieben.

Kryptanden können mit zahlreichen Metallionen 1/1-Einschlußkomplexe, die "Kryptate", bilden. Auch hier sind Alkali- und Erdalkalimetallkomplexe am häufigsten untersucht.

So sind neben Komplexen von Cryptand[2.2.2] mit  $\text{KI}^{[43]}$  und  $\text{KSCN}^{[44]}$  sowie  $\text{NaI}^{[45]}$  und  $\text{NaCl}^{[46]}$  auch solche bekannt, bei denen disproportionierte Alkalimetalle vorliegen, wie z. B. der Alkaliden mit Natrium<sup>[47]</sup>, Cäsium<sup>[48]</sup>, Kalium und Rubidium<sup>[49]</sup>.

Übergangsmetallkomplexe mit Cryptand[2.2.2] sind aufgeklärt von  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{HgCl}_2^{[50]}$ ,  $\text{HgI}_2^{[51]}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2^{[52]}$  sowie Komplexe, bei denen  $\text{AgX}$  in Gegenwart von  $\text{KX}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  umgesetzt wurde und in allen Fällen Kalium vom Cryptanden[2.2.2] komplexiert wurde.<sup>[53]</sup>

Kaum untersucht ist der Cryptand[2.2.1]. Hier liegt neben Komplexen mit  $\text{KSCN}$  und  $\text{NaSCN}^{[54]}$  noch ein Komplex mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2^{[55]}$  vor.

Hieraus ergab sich für diese Arbeit das Ziel, Komplexe von Quecksilber-, Zink- und Cadmiumhalogeniden mit Benzo[18]Krone-6 und Benzo[15]Krone-5 sowie Cryptand[2.2.1] und Cryptand[2.2.2] zu synthetisieren und aufzuklären.

## 2. Komplexverbindungen der Cryptanden [2.2.2] ( $C_{18}H_{36}N_2O_6$ ) und [2.2.1] ( $C_{16}H_{32}N_2O_5$ )

### 2.1 $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_2[Cu_4I_6]$

#### 2.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung  $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_2[Cu_4I_6]$  lässt sich durch Umsetzung äquimolarer Lösungen ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ ) von Kupfer(I)-iodid in Methanol, versetzt mit etwas Kaliumiodid, und Cryptand[2.2.2] in Methanol als kristalliner Festkörper gewinnen. Dazu wird die Kupferiodidlösung langsam mit der Lösung des Liganden überschichtet.

Es fallen neongelbe, durchsichtige, von einigen Sprüngen durchzogene Kristalle mit glatten Kanten und glatten, glänzenden, z. Teil körnigen Flächen aus.

Die Verbindung wurde anhand der CHN-Analyse und IR-spektroskopisch charakterisiert. Die CHN-Analyse ergab mit folgenden Gewichtsanteilen eine sehr gute theoretische und experimentelle Übereinstimmung:

|               | C in % | H in % | N in % |
|---------------|--------|--------|--------|
| theoretisch   | 23,39  | 3,93   | 3,03   |
| experimentell | 23,38  | 3,82   | 3,51   |

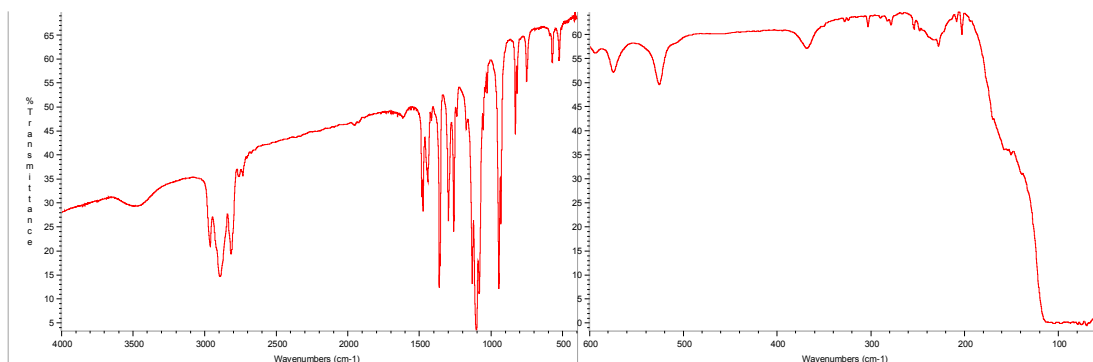


Abb. 2.1-1: IR-Spektrum von  $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_2[Cu_4I_6]$

Im IR-Spektrum ist der Ligand im Bereich von  $840\text{ cm}^{-1}$  bis  $1486\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Im Bereich von  $520\text{ cm}^{-1}$  bis  $576\text{ cm}^{-1}$  ist die K-O-Schwingung zu sehen.

### 2.1.2. Diffraktometermessung

Für die Messung am Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> wurde ein Einkristall der Abmessung (0,5 x 0,4 x 0,35) mm ausgewählt. Die Messung erfolgte unter Verwendung monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 71,069\text{ pm}$ . Anhand der Winkellagen von 25 starken Reflexen wurde eine triklin Elementarzelle und eine Orientierungsmatrix bestimmt. Die Berechnung der Zellkonstanten erfolgte durch kleinste Fehlerquadrat-Anpassung an die  $2\theta$ -Werte der ausgewählten Reflexe. Die Messung erfolgte im Bereich von  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-13 \leq k \leq 15$ ,  $0 \leq l \leq 17$  im  $\omega$ - $2\theta$ -Scan von 0 bis  $55^\circ$ . Es wurden 4869 Reflexe gemessen. Nach anschließender Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationskorrektur) mit Hilfe des Programms XDISK verblieben für die Auswertung 4600 Reflexe.

### 2.1.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion verblieben 4600 Reflexe, deren Zahl sich durch die Bedingung  $F_o \geq 4 \sigma F_o$  auf 4550 verringerte. Die Verbindung kristallisiert triklin mit den Gitterparametern  $a = 10,620(5)\text{ Å}$ ,  $b = 11,702(5)\text{ Å}$ ,  $c = 13,256(5)\text{ Å}$ ,  $\alpha = 64,57(3)^\circ$ ,  $\beta = 88,88(3)^\circ$ ,  $\gamma = 83,04(3)^\circ$ . Das Volumen beträgt  $1475,9(10)\text{ Å}^3$ . Mit 64 Nichtwasserstoffatomen ergibt sich eine Formeleinheit pro Elementarzelle.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst<sup>[56]</sup>, die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-93<sup>[57]</sup>. Nach der Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome wurden dem Strukturmodell die Wasserstoff-Positionen unter Annahme von  $sp^3$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome mit konstanten Temperaturfaktoren ( $0,08\text{ Å}^2$ ) hinzugefügt.

Nach isotroper Verfeinerung aller Atome wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) durchgeführt. Der R-Wert verbesserte sich

unmerklich, jedoch nahm die Restelektronendichte ab. Diese betrug nach anisotroper Verfeinerung, Wichtung und dem Ausschluß einiger hkl-Werte  $0,90 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Der R-Wert konvergierte für 4550 Reflexe bei 0,0796, der wR2-Wert bei 0,2086.

#### 2.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Kristalldaten, Angaben zur Sammlung und Auswertung der Beugungsdaten und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 2.1-1 zusammengestellt.

Die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$  besteht aus diskreten Kationen  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]^+$  und Anionen  $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ . Im triklinen Kristallsystem besetzen alle Atome allgemeine Lagen. Das Kaliumatom des komplexen Kations ist von sechs Sauerstoff- und den zwei Stickstoffatomen achtfach koordiniert. Es liegt auf einer zweizähligen Drehachse, so daß sich die Symmetrie  $\text{C}_2$  ergibt.

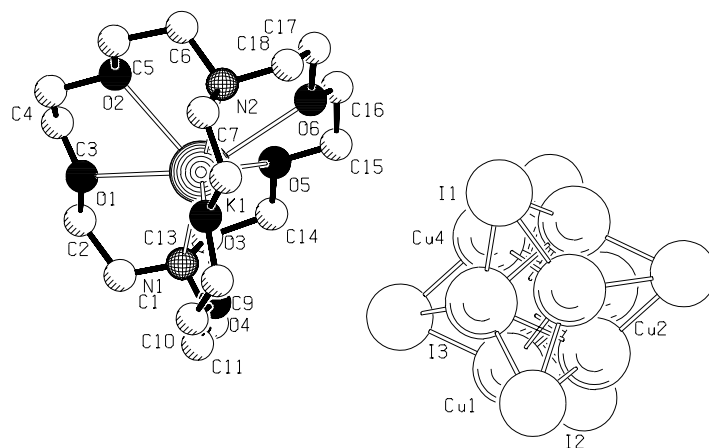


Abb. 2.1-2: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$

Die Abstände des Kaliumatoms zu den Ligandsauerstoffatomen reichen von  $2,771(9) \text{ \AA}$  bis  $2,870(9) \text{ \AA}$ . Die Kalium-Stickstoff-Bindungslängen  $\text{K1-N1}$  und  $\text{K1-N2}$  betragen  $2,916(12) \text{ \AA}$  und  $2,918(13) \text{ \AA}$  und sind praktisch gleich lang.



Aufgrund der nur geringen Unterschiede der K-O- und K-N-Bindungslängen kann als Koordinationspolyeder ein verzerrter Würfel angenommen werden. Der N1-K1-N2-Bindungswinkel beträgt  $177,7(5)^\circ$  und ist nahezu identisch mit dem Winkel N21-K2-N22 in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (2), mit  $177,5(13)^\circ$ . In dieser Verbindung betragen die mittlere C-C-Bindung  $1,431(5) \text{ \AA}$ , sowie die mittlere C-O-Bindung  $1,411(4) \text{ \AA}$ .

Die mittlere C-C-Bindungslänge beträgt in der vorliegenden Verbindung  $1,461(4) \text{ \AA}$ , die mittlere C-O-Bindungslänge  $1,408(3) \text{ \AA}$ .

Als überaus interessantes komplexes Anion liegt in dieser Verbindung Hexaiodotetracuprat(I),  $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ , vor.

Iodocuprate sind im Vergleich zu Iodoargentaten weitaus weniger in der Literatur beschrieben, obwohl diese Verbindungen eine ähnliche strukturelle Variationsbreite erwarten lassen <sup>[59,60]</sup>.

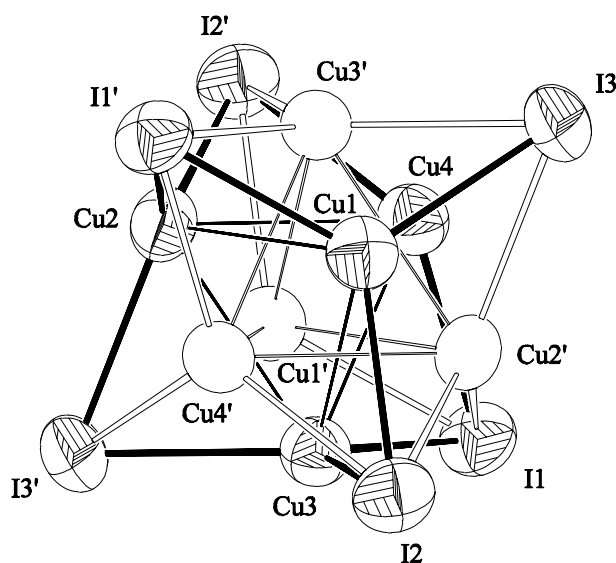


Abb. 2.1-3: Darstellung der Geometrie des Anions

In Abb. 2.1-3 ist die Struktur des Anions abgebildet. Es liegen darin acht jeweils halbgewichtete Kupferatome vor. Jeweils vier bilden ein Cu-Tetraeder. Beide

Tetraeder sind zueinander invertiert und bilden den in Abb. 2.1-2 gebildeten Würfel, in dessen Mitte sich das Inversionszentrum befindet.

Die Iodatome sind oktaedrisch angeordnet. Auf den Flächen des Oktaeders befinden sich die Kupferatome, die damit eine nahezu trigonal planare Anordnung besitzen.

Die Winkel I-Cu-I reichen von  $118,30(13)^\circ$  bis  $122,29(14)^\circ$ . Die Cu-I-Bindungsabstände sind alle sehr ähnlich, ihr Mittelwert beträgt  $2,5678 \text{ \AA}$  und entspricht dem Cu-I-Ionenbindungsabstand in festem CuI mit  $2,532 \text{ \AA}$ <sup>[61]</sup>.

Die Cu-Cu-Abstände betragen im Mittel  $2,7748 \text{ \AA}$  und entsprechen den Cu-Cu-Abständen in  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ <sup>[62]</sup> mit  $2,742(7) \text{ \AA}$  und  $2,757(7) \text{ \AA}$ .

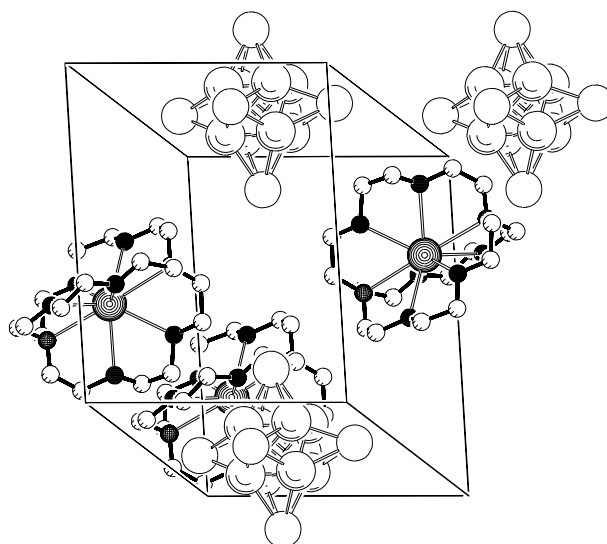


Abb. 2.1-4: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$

Tabelle 2.1-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ 

|  |  |
|--|--|
| Summenformel   | $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cu}_4\text{I}_6\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$   |
| Molmasse [g/mol]                                     | 1846,74  |
| Anzahl der Formeleinheiten                           | 1  |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,5 x 0,4 x 0,35   |
| Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ], [ $^\circ$ ]      | $a = 10,620(5)$ , $b = 11,702(5)$ ,<br>$c = 13,256(5)$ ,<br>$\alpha = 64,57(3)$ , $\beta = 88,88(3)$ , $\gamma = 83,04(3)$ |
| systematische Auslöschungen                          | keine  |
| Kristallsystem                                       | triklin  |
| Raumgruppe   | P -1   |
| Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]        | 2,078  |
| Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]                           | 1475,9(10)   |
| Meßtemperatur [K]                                    | 293(2)   |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                          | $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | 4,751  |
| F(000)   | 884  |
| Meßgerät   | Syntex P2 <sub>1</sub>   |
| Meßbereich   | $0 \leq 2\theta \leq 55$   |
| Abtastmodus  | $\omega - 2\theta$   |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                        | 4869   |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                      | 4600   |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                      | 4550   |
| Korrekturen  | Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (DIFABS)   |
| Verfeinerung   | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop   |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]               | 0,000  |
| Restelektronendichte [ $\text{e/\AA}^3$ ]            | 0,900  |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                    | 307  |
| Gütefaktor R,  | 0,0796   |
| wR2  | 0,2086   |
| Wichtung   | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,1308 \cdot P)^2 + 9,89 \cdot P]$   |

Tabelle 2.1-2: Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$

| Atom  | x/a       | y/b       | z/c      | U(eq)   |
|-------|-----------|-----------|----------|---------|
| I(1)  | 17969(1)  | -4972(1)  | -192(1)  | 62(1)   |
| I(2)  | 15327(1)  | -7964(1)  | 728(1)   | 66(1)   |
| I(3)  | 15256(1)  | -5482(1)  | 2490(1)  | 64(1)   |
| Cu(1) | 14220(3)  | -6081(3)  | 1054(3)  | 57(1)   |
| Cu(2) | 13847(3)  | -3918(3)  | -936(3)  | 58(1)   |
| Cu(3) | 15951(3)  | -5767(3)  | -608(3)  | 56(1)   |
| Cu(4) | 15872(3)  | -4212(3)  | 463(3)   | 57(1)   |
| K(1)  | 416(2)    | 11630(2)  | 6642(2)  | 49(1)   |
| N(1)  | -1999(14) | 11499(13) | 7746(13) | 95(5)   |
| C(1)  | -1790(26) | 11150(33) | 8848(22) | 155(13) |
| C(2)  | -982(35)  | 11897(32) | 9125(19) | 164(16) |
| O(1)  | 365(20)   | 11810(13) | 8693(11) | 125(6)  |
| C(3)  | 1033(58)  | 12618(31) | 8727(23) | 277(43) |
| C(4)  | 2351(42)  | 12257(27) | 8517(26) | 222(30) |
| O(2)  | 2430(17)  | 12487(12) | 7318(10) | 116(6)  |
| C(5)  | 3658(24)  | 12237(26) | 7012(28) | 183(19) |
| C(6)  | 3563(19)  | 12526(22) | 5792(26) | 129(10) |
| N(2)  | 2810(12)  | 11682(13) | 5514(13) | 82(4)   |
| C(7)  | 3500(19)  | 10404(21) | 5927(27) | 135(10) |
| C(8)  | 2686(21)  | 9444(18)  | 6004(20) | 106(7)  |
| O(3)  | 1682(10)  | 9398(10)  | 6677(11) | 80(3)   |
| C(9)  | 991(22)   | 8362(16)  | 6923(22) | 110(8)  |
| C(10) | 41(20)    | 8298(15)  | 7672(20) | 98(6)   |
| O(4)  | -838(10)  | 9434(10)  | 7292(11) | 88(4)   |
| C(11) | -1859(24) | 9322(20)  | 7933(24) | 150(12) |
| C(12) | -2657(19) | 10528(18) | 7645(27) | 144(12) |
| C(13) | -2747(20) | 12773(18) | 7260(20) | 109(7)  |
| C(14) | -2862(14) | 13326(17) | 6037(22) | 102(7)  |
| O(5)  | -1675(9)  | 13567(9)  | 5561(9)  | 71(3)   |
| C(15) | -1751(19) | 13963(18) | 4423(19) | 102(7)  |
| C(16) | -499(25)  | 14286(17) | 3945(14) | 103(7)  |
| O(6)  | 429(11)   | 13214(9)  | 4364(8)  | 70(3)   |
| C(17) | 1655(22)  | 13415(19) | 3869(15) | 97(6)   |
| C(18) | 2557(22)  | 12255(19) | 4326(19) | 109(8)  |

Tabelle 2.1-3: Bindungslängen von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2   | Abstand   | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   |
|--------|---|----------|-----------|--------|---|--------|-----------|
| I(1)   | - | Cu(1)-#1 | 2,535(4)  | K(1)   | - | N(1)   | 2,916(12) |
| I(1)   | - | Cu(2)-#1 | 2,543(4)  | K(1)   | - | N(2)   | 2,918(13) |
| I(1)   | - | Cu(4)    | 2,571(3)  | K(1)   | - | C(3)   | 3,52(2)   |
| I(1)   | - | Cu(3)    | 2,594(3)  | N(1)   | - | C(1)   | 1,35(3)   |
| I(2)   | - | Cu(4)#1  | 2,538(4)  | N(1)   | - | C(12)  | 1,46(3)   |
| I(2)   | - | Cu(1)    | 2,568(4)  | N(1)   | - | C(13)  | 1,47(2)   |
| I(2)   | - | Cu(3)    | 2,578(3)  | C(1)   | - | C(2)   | 1,45(4)   |
| I(2)   | - | Cu(2)#1  | 2,588(4)  | C(2)   | - | O(1)   | 1,54(4)   |
| I(3)   | - | Cu(3)#1  | 2,558(4)  | O(1)   | - | C(3)   | 1,27(4)   |
| I(3)   | - | Cu(4)    | 2,567(4)  | C(3)-  | - | C(4)   | 1,47(7)   |
| I(3)   | - | Cu(2)#1  | 2,577(4)  | C(4)   | - | O(2)   | 1,50(4)   |
| I(3)   | - | Cu(1)    | 2,596(4)  | O(2)   | - | C(5)   | 1,39(4)   |
| Cu(1)  | - | I(1)#1   | 2,535(4)  | C(5)   | - | C(6)   | 1,51(4)   |
| Cu(1)  | - | Cu(2)    | 2,755(5)  | C(6)   | - | N(2)   | 1,51(3)   |
| Cu(1)  | - | Cu(3)    | 2,771(4)  | N(2)   | - | C(18)  | 1,44(3)   |
| Cu(1)  | - | Cu(4)    | 2,808(5)  | N(2)   | - | C(7)   | 1,46(2)   |
| Cu(2)  | - | I(1)#1   | 2,543(4)  | C(7)   | - | C(8)   | 1,47(3)   |
| Cu(2)  | - | I(3)#1   | 2,577(4)  | C(8)   | - | O(3)   | 1,37(2)   |
| Cu(2)  | - | I(2)#1   | 2,588(4)  | O(3)   | - | C(9)   | 1,41(2)   |
| Cu(2)  | - | Cu(4)    | 2,760(5)  | C(9)   | - | C(10)  | 1,39(3)   |
| Cu(2)  | - | Cu(3)    | 2,815(5)  | C(10)  | - | O(4)   | 1,43(2)   |
| Cu(3)  | - | I(3)#1   | 2,558(4)  | O(4)   | - | C(11)  | 1,35(2)   |
| Cu(3)  | - | Cu(4)    | 2,740(4)  | C(11)  | - | C(12)  | 1,45(3)   |
| Cu(4)  | - | I(2)#1   | 2,538(4)  | C(13)  | - | C(14)  | 1,47(3)   |
| K(1)   | - | O(3)     | 2,771(9)  | C(14)  | - | O(5)   | 1,40(2)   |
| K(1)   | - | O(6)     | 2,783(9)  | O(5)   | - | C(15)  | 1,38(2)   |
| K(1)   | - | O(2)     | 2,784(12) | C(15)  | - | C(16)  | 1,48(3)   |
| K(1)   | - | O(1)     | 2,814(12) | C(16)  | - | O(6)   | 1,41(2)   |
| K(1)   | - | O(4)     | 2,829(11) | O(6)   | - | C(17)  | 1,45(2)   |
| K(1)   | - | O(5)     | 2,870(9)  | C(17)  | - | C(18)  | 1,46(3)   |

Tabelle 2.1-4: Bindungswinkel von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$  in  $^\circ$ 

| Atom 1  | - | Atom 2 | - | Atom 3  | Winkel     |
|---------|---|--------|---|---------|------------|
| Cu(1)#1 | - | I(1)   | - | Cu(2)#1 | 65,71(11)  |
| Cu(1)#1 | - | I(1)   | - | Cu(4)   | 43,49(11)  |
| Cu(2)#1 | - | I(1)   | - | Cu(4)   | 45,70(11)  |
| Cu(1)#1 | - | I(1)   | - | Cu(3)   | 45,09(10)  |
| Cu(2)#1 | - | I(1)   | - | Cu(3)   | 44,09(11)  |
| Cu(4)   | - | I(1)   | - | Cu(3)   | 64,09(10)  |
| Cu(4)#1 | - | I(2)   | - | Cu(1)   | 43,50(11)  |
| Cu(4)#1 | - | I(2)   | - | Cu(3)   | 44,67(10)  |
| Cu(1)   | - | I(2)   | - | Cu(3)   | 65,15(10)  |
| Cu(4)#1 | - | I(2)   | - | Cu(2)#1 | 65,16(10)  |
| Cu(1)   | - | I(2)   | - | Cu(2)#1 | 47,00(10)  |
| Cu(3)   | - | I(2)   | - | Cu(2)#1 | 43,85(11)  |
| Cu(3)#1 | - | I(3)   | - | Cu(4)   | 44,58(10)  |
| Cu(3)#1 | - | I(3)   | - | Cu(2)#1 | 66,47(10)  |
| Cu(4)   | - | I(3)   | - | Cu(2)#1 | 45,43(10)  |
| Cu(3)#1 | - | I(3)   | - | Cu(1)   | 44,86(10)  |
| Cu(4)   | - | I(3)   | - | Cu(1)   | 65,89(10)  |
| Cu(2)#1 | - | I(3)   | - | Cu(1)   | 46,83(10)  |
| I(1)#1  | - | Cu(1)  | - | I(2)    | 120,60(14) |
| I(1)#1  | - | Cu(1)  | - | I(3)    | 120,59(13) |
| I(2)    | - | Cu(1)  | - | I(3)    | 118,32(13) |
| Cu(2)   | - | Cu(1)  | - | Cu(3)   | 61,25(12)  |
| Cu(2)   | - | Cu(1)  | - | Cu(4)   | 59,48(12)  |
| Cu(3)   | - | Cu(1)  | - | Cu(4)   | 58,84(11)  |
| I(1)#1  | - | Cu(2)  | - | I(3)#1  | 119,08(14) |
| I(1)#1  | - | Cu(2)  | - | I(2)#1  | 122,29(14) |
| I(3)#1  | - | Cu(2)  | - | I(2)#1  | 118,30(13) |
| Cu(1)   | - | Cu(2)  | - | Cu(4)   | 61,22(12)  |
| Cu(1)   | - | Cu(2)  | - | Cu(3)   | 59,64(12)  |
| Cu(4)   | - | Cu(2)  | - | Cu(3)   | 58,88(11)  |
| I(3)#1  | - | Cu(3)  | - | I(2)    | 118,92(13) |
| I(3)#1  | - | Cu(3)  | - | I(1)    | 119,80(13) |
| I(2)    | - | Cu(3)  | - | I(1)    | 120,69(14) |
| Cu(4)-  | - | Cu(3)  | - | Cu(1)   | 61,27(12)  |
| Cu(4)   | - | Cu(3)  | - | Cu(2)   | 59,56(12)  |
| Cu(1)   | - | Cu(3)  | - | Cu(2)   | 59,11(12)  |
| I(2)#1  | - | Cu(4)  | - | I(3)    | 120,11(13) |
| I(2)#1  | - | Cu(4)  | - | I(1)    | 120,38(14) |
| I(3)    | - | Cu(4)  | - | I(1)    | 118,41(14) |
| Cu(3)   | - | Cu(4)  | - | Cu(2)   | 61,56(12)  |
| Cu(3)   | - | Cu(4)  | - | Cu(1)   | 59,89(11)  |
| Cu(2)   | - | Cu(4)  | - | Cu(1)   | 59,31(12)  |
| O(3)    | - | K(1)   | - | O(6)    | 99,9(4)    |
| O(3)    | - | K(1)   | - | O(2)    | 98,8(4)    |

|        |   |      |   |       |           |
|--------|---|------|---|-------|-----------|
| O(3)   | - | K(1) | - | O(1)  | 116,0(4)  |
| O(2)   | - | K(1) | - | O(1)  | 59,8(6)   |
| O(3)   | - | K(1) | - | O(4)  | 59,6(3)   |
| O(3)   | - | K(1) | - | O(5)  | 142,3(4)  |
| O(6)   | - | K(1) | - | O(5)  | 59,5(3)   |
| O(4)   | - | K(1) | - | O(5)  | 99,6(3)   |
| N(1)   | - | K(1) | - | N(2)  | 177,7(5)  |
| C(1)   | - | N(1) | - | C(12) | 108(2)    |
| C(1)   | - | N(1) | - | C(13) | 108(2)    |
| C(12)  | - | N(1) | - | C(13) | 113(2)    |
| C(3)   | - | O(1) | - | C(2)  | 114(3)    |
| C(5)   | - | O(2) | - | C(4)  | 113(2)    |
| C(18)- | - | N(2) | - | C(7)  | 113(2)    |
| C(18)  | - | N(2) | - | C(6)  | 108(2)    |
| C(7)   | - | N(2) | - | C(6)  | 110(2)    |
| C(8)   | - | O(3) | - | C(9)  | 114,8(14) |
| C(11)  | - | O(4) | - | C(10) | 113,2(14) |
| C(15)  | - | O(5) | - | C(14) | 111(2)    |
| C(16)  | - | O(6) | - | C(17) | 115,2(14) |

---

Symmetriecode: #1 -x+3,-y-1,-z

Tabelle 2.1-5: Anisotrope Temperaturfaktoren von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$   
in  $[\text{\AA}^2 \times 10^3]$

| Atom  | U11      | U22     | U33     | U23     | U13      | U12      |
|-------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|
| I(1)  | 45(1)    | 68(1)   | 77(1)   | -35(1)  | 6(1)     | -9(1)    |
| I(2)  | 74(1)    | 47(1)   | 73(1)   | -23(1)  | 7(1)     | -8(1)    |
| I(3)  | 72(1)    | 73(1)   | 46(1)   | -26(1)  | -2(1)    | -7(1)    |
| Cu(1) | 56(2)    | 59(2)   | 54(2)   | -21(1)  | 7(1)     | -12(1)   |
| Cu(2) | 54(2)    | 59(2)   | 55(2)   | -19(1)  | -3(1)    | -1(1)    |
| Cu(3) | 55(2)    | 59(2)   | 57(2)   | -27(1)  | 4(1)     | -7(1)    |
| Cu(4) | 56(2)    | 60(2)   | 62(2)   | -31(2)  | 2(1)     | -11(1)   |
| K(1)  | 53(1)    | 50(1)   | 44(1)   | -21(1)  | -2(1)    | -3(1)    |
| N(1)  | 86(9)    | 66(8)   | 98(11)  | -10(7)  | 50(8)    | 11(7)    |
| C(1)  | 130(21)  | 211(32) | 106(19) | -68(20) | 69(17)   | 28(21)   |
| C(2)  | 245(37)  | 175(28) | 67(13)  | -77(17) | -19(18)  | 97(27)   |
| O(1)  | 233(19)  | 90(9)   | 70(8)   | -59(7)  | -18(10)  | 13(10)   |
| C(3)  | 693(131) | 87(18)  | 57(14)  | -30(13) | -98(39)  | -59(43)  |
| C(4)  | 398(63)  | 102(21) | 113(23) | 42(17)  | -136(33) | -160(33) |
| O(2)  | 170(14)  | 84(8)   | 74(8)   | -2(6)   | -81(9)   | -46(8)   |
| C(5)  | 113(19)  | 139(21) | 212(33) | 18(20)  | -128(22) | -46(16)  |
| C(6)  | 60(10)   | 94(14)  | 218(31) | -46(17) | 5(14)    | -35(10)  |
| N(2)  | 60(7)    | 71(8)   | 95(10)  | -18(7)  | 6(17)    | -11(6)   |
| C(7)  | 71(11)   | 96(14)  | 215(30) | -49(17) | 50(15)   | -2(10)   |
| C(8)  | 112(15)  | 74(11)  | 127(17) | -47(11) | 41(13)   | 12(10)   |
| O(3)  | 82(7)    | 64(6)   | 110(9)  | -54(6)  | 32(6)    | -9(5)    |
| C(9)  | 125(16)  | 50(8)   | 159(21) | -46(11) | 45(15)   | -26(9)   |
| C(10) | 105(14)  | 52(8)   | 128(17) | -29(10) | 20(12)   | -10(8)   |
| O(4)  | 71(6)    | 56(5)   | 111(9)  | -10(6)  | 26(6)    | -17(5)   |
| C(11) | 131(19)  | 86(13)  | 180(25) | -8(15)  | 101(19)  | -28(13)  |
| C(12) | 81(12)   | 68(11)  | 224(30) | -9(14)  | 68(16)   | -14(9)   |
| C(13) | 83(12)   | 76(11)  | 129(18) | -17(11) | 35(12)   | 20(9)    |
| C(14) | 46(8)    | 73(10)  | 180(23) | -52(13) | -17(10)  | 10(7)    |
| O(5)  | 64(6)    | 60(5)   | 79(7)   | -23(5)  | -39(5)   | 10(4)    |
| C(15) | 101(14)  | 82(11)  | 129(17) | -61(12) | -76(13)  | 40(10)   |
| C(16) | 172(22)  | 64(9)   | 53(9)   | -16(7)  | -14(11)  | 31(12)   |
| O(6)  | 103(8)   | 54(5)   | 44(5)   | -11(4)  | -5(5)    | -13(5)   |
| C(17) | 142(18)  | 90(12)  | 58(9)   | -24(9)  | 20(10)   | -45(12)  |
| C(18) | 123(16)  | 82(12)  | 125(18) | -44(12) | 67(14)   | -30(11)  |



Tabelle 2.1-6: Wasserstoffpositionen in [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$

| Atom   | x/a       | y/b       | z/c      | U(eq) |
|--------|-----------|-----------|----------|-------|
| H(1A)  | -1413(26) | 10266(33) | 9190(22) | 80    |
| H(1B)  | -2604(26) | 11196(33) | 9182(22) | 80    |
| H(2A)  | -931(35)  | 11596(32) | 9930(19) | 80    |
| H(2B)  | -1358(35) | 12782(32) | 8801(19) | 80    |
| H(3A)  | 986(58)   | 12630(31) | 9454(23) | 80    |
| H(3B)  | 723(58)   | 13463(31) | 8163(23) | 80    |
| H(4A)  | 2613(42)  | 11364(27) | 8999(26) | 80    |
| H(4B)  | 2910(42)  | 12761(27) | 8675(26) | 80    |
| H(5A)  | 3992(24)  | 11351(26) | 7452(28) | 80    |
| H(5B)  | 4214(24)  | 12772(26) | 7128(28) | 80    |
| H(6A)  | 4416(19)  | 12461(22) | 5529(26) | 80    |
| H(6B)  | 3182(19)  | 13403(22) | 5382(26) | 80    |
| H(7A)  | 3875(19)  | 10174(21) | 6660(27) | 80    |
| H(7B)  | 4184(19)  | 10404(21) | 5431(27) | 80    |
| H(8A)  | 2367(21)  | 9635(18)  | 5261(20) | 80    |
| H(8B)  | 3190(21)  | 8613(18)  | 6295(20) | 80    |
| H(9A)  | 614(22)   | 8434(16)  | 6234(22) | 80    |
| H(9B)  | 1571(22)  | 7576(16)  | 7233(22) | 80    |
| H(10A) | 425(20)   | 8145(15)  | 8384(20) | 80    |
| H(10B) | -414(20)  | 7582(15)  | 7791(20) | 80    |
| H(11A) | -1573(24) | 8975(20)  | 8710(24) | 80    |
| H(11B) | -2361(24) | 8724(20)  | 7854(24) | 80    |
| H(12A) | -3376(19) | 10378(18) | 8129(27) | 80    |
| H(12B) | -2985(19) | 10847(18) | 6882(27) | 80    |
| H(13A) | -3588(20) | 12708(18) | 7562(20) | 80    |
| H(13B) | -2346(20) | 13338(18) | 7479(20) | 80    |
| H(14A) | -3219(14) | 12743(17) | 5812(22) | 80    |
| H(14B) | -3434(14) | 14117(17) | 5765(22) | 80    |
| H(15A) | -2383(19) | 14705(18) | 4088(19) | 80    |
| H(15B) | -2007(19) | 13291(18) | 4260(19) | 80    |
| H(16A) | -571(25)  | 14619(17) | 3138(14) | 80    |
| H(16B) | -239(25)  | 14946(17) | 4125(14) | 80    |
| H(17A) | 1990(22)  | 14076(19) | 4001(15) | 80    |
| H(17B) | 1556(22)  | 13707(19) | 3067(15) | 80    |
| H(18A) | 2243(22)  | 11628(19) | 4131(19) | 80    |
| H(18B) | 3355(22)  | 12448(19) | 3960(19) | 80    |

## 2.2 $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

### 2.2.1. Darstellung und Charakterisierung

Einkristalline Addukte dieser Verbindung wurden durch Diffusion einer methanolischen 0,0012 molaren Cryptand[2.2.2]-Lösung in eine wässrige 0,0012 molare Kaliumtetraiodomercurat(II)-Lösung erhalten. An der Phasengrenze schieden sich bereits nach 19 Tagen gelbe, durchsichtige Kristalle ab, die nach etwa 43 Tagen meßbare Größen erreicht hatten. Alle Kristalle waren von Sprüngen durchzogen, hatten jedoch glatte Kanten und glatte, glänzende Flächen.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % | N in % |
|---------------|--------|--------|--------|
| theoretisch   | 21,69  | 3,64   | 2,81   |
| experimentell | 21,81  | 3,22   | 2,94   |

Neben der CHN-Analyse wurde die Titelverbindung durch ein IR-Spektrum charakterisiert. Dieses zeigt neben den Schwingungen des Liganden von 780 bis  $1492\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Banden bei  $522\text{ cm}^{-1}$  und  $572\text{ cm}^{-1}$ , die von den K-O-Schwingungen des Kations stammen. Das Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  ist ab  $200\text{ cm}^{-1}$  als breiter Peak erkennbar.

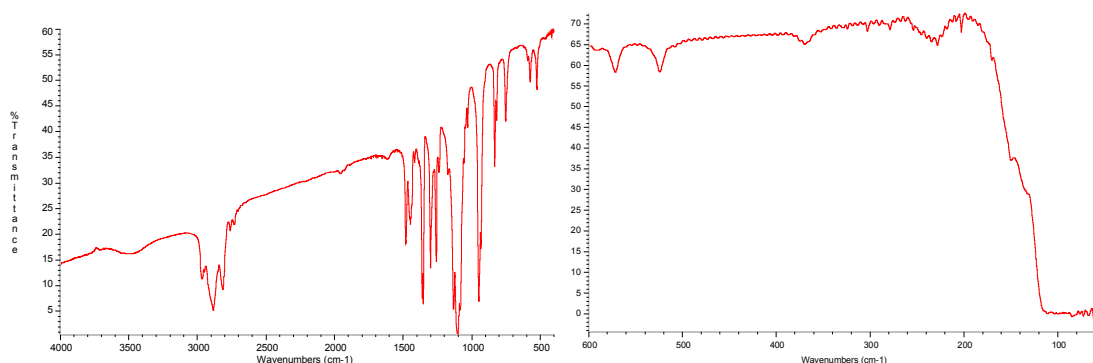


Abb. 2.2-1: IR-Spektrum von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

### 2.2.2. Diffraktometermessung

Für die Messung wurde ein dreieckförmiger Kristall der ungefähren Abmessung (0,3 x 0,25 x 0,15) mm ausgewählt. Die Messung erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> unter Verwendung monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Die Drehkristallaufnahme zeigte nur wenig starke Reflexe, von denen 16 ausgesucht und anhand derer eine triklin Elementarzelle bestimmt wurde. Die Berechnung der Zellkonstanten erfolgte durch kleinste Fehlerquadrat-Anpassung an die 2 $\theta$ -Werte der ausgewählten Reflexe. Im Anschluß erfolgte die Messung aller Reflexe in dem hkl-Bereich von  $0 \leq h \leq 15$ ,  $-15 \leq k \leq 13$ ,  $-30 \leq l \leq 30$ , im  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan. Insgesamt wurden 14279 Reflexe gemessen. Die gemessenen Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur mit dem Programm XDISK unterzogen.

### 2.2.3. Auswertung der Meßdaten

Von den 13628 nach der Datenreduktion verbliebenen Reflexen wurden 13577 zur Auswertung herangezogen. Die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  kristallisiert triklin mit den Gitterparametern  $a = 12,192(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,203(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,354(6) \text{ \AA}$  und  $\alpha = 94,61(2)^\circ$ ,  $\beta = 91,13(2)^\circ$  sowie  $\gamma = 118,99(2)^\circ$ . Als mögliche Raumgruppen kommen P-1 und P1 in Betracht. Die Struktur wurde in der Raumgruppe P-1 gelöst. Das Volumen dieser Verbindung beträgt  $3022,5(12) \text{ \AA}^3$ . Mit 62 Nichtwasserstoffatomen in der Elementarzelle ergibt sich eine Zahl von zwei Formeleinheiten. Die Positionen der Schweratome Quecksilber, Iod und Kalium wurden durch die Patterson-Methode, die der Leichtatome durch Differenz-Fourier-Synthese erhalten. Es wurde zunächst weitestgehend isotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen wurden dem Strukturmodell unter Annahme konstanter Temperaturfaktoren und konstanter C-H-Abstände von  $0,97 \text{ \AA}$  hinzugefügt. Die anschließend durchgeführte Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programms DIFABS brachte eine Verschlechterung des Gütefaktors R mit sich. Daher wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet, was sich allerdings negativ auf die

Restelektronendichte auswirkte. Diese betrug am Ende der Strukturbearbeitung  $3,117 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Nach anisotroper Strukturverfeinerung und Wichtung ergab sich für den Gütefaktor R ein Wert von 0,0966 bzw.  $wR_2$  von 0,2169. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-93 <sup>[57]</sup>.

#### 2.2.4. Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

In den nachfolgenden Tabellen 2.2-1 bis 2.2-6 befinden sich Angaben zur Struktur, zu Bindungslängen und -winkeln, Atompositionen und Temperaturfaktoren.

Die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  enthält das komplexe Kation  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]^+$  und ein dimerisiertes Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ . Damit besitzt das Kation eine für viele Cryptanden typische Konformation mit annähernd  $D_3$ -Symmetrie, wobei die dreizählige Drehachse durch die beiden Stickstoffatome und das Kaliumatom verläuft. Das Kaliumatom ist im Hohlraum des Cryptanden <sup>[2.2.2]</sup> lokalisiert und von sechs Sauerstoff- und 2 Stickstoffatomen achtfach koordiniert. Der Winkel  $\text{N11-K1-N12}$  beträgt  $179,2(8)^\circ$ . Als Koordinationspolyeder lässt sich ein durch die beiden Stickstoffatome zweifach überdachtes trigonales Prisma beschreiben.

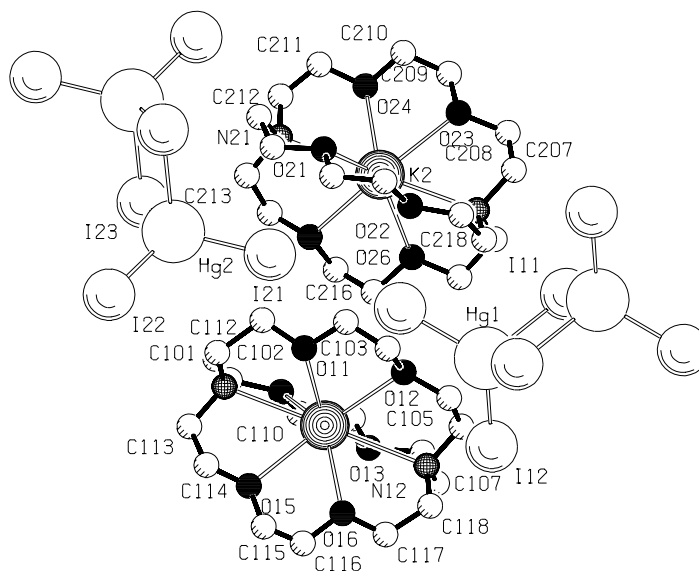


Abb. 2.2-2: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

Die Bindungsabstände des Kaliumatoms zu den Sauerstoffatomen O11 und O16 betragen 2,77(2) Å und 2,79(2) Å. Sie sind etwa gleich groß, ihr Mittelwert beträgt 2,78(2) Å. Die Bindungsabstände des Kaliumatoms zu den Stickstoffatomen N11 und N12 betragen 2,92(2) Å und 2,99(3) Å. Ihr Mittelwert beträgt 2,96(3) Å und entspricht dem in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{I}_{12}$ <sup>[63]</sup> angegebenen mittleren K-N-Abstand, der 2,96(7) Å beträgt. Auch hier besitzt Kalium die Koordinationszahl acht.

Der mittlere K-O-Abstand beträgt in dieser Verbindung 2,82(7) Å und ist dem mittleren K-O-Abstand der Titelverbindung mit 2,810(2) Å ebenfalls sehr ähnlich.

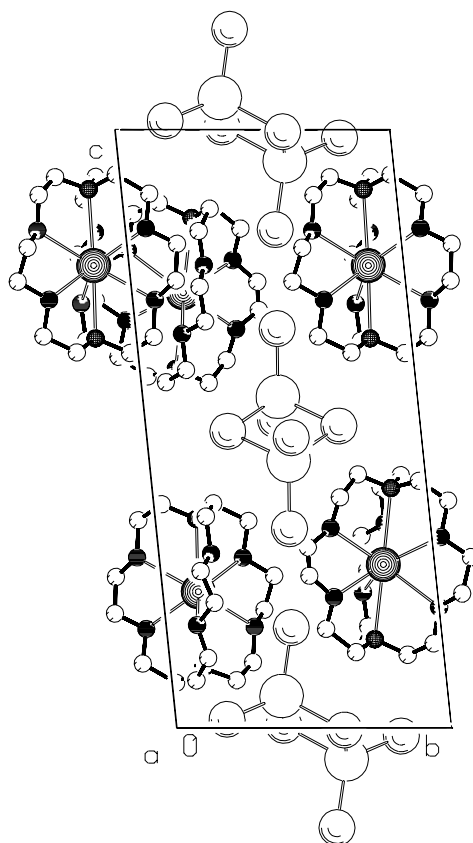


Abb. 2.2-3: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

Als Anion liegt das Dimer  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  vor, das auch in den Verbindungen  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (3), und  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (6), gefunden wurde.

Jedes Quecksilberatom ist verzerrt tetraedrisch von vier Iodatomen umgeben, wobei zwei der Iodatome Brücken bilden. Die Brückenbindungen sind mit durchschnittlich 2,900(2) Å bzw. 3,005(2) Å leicht unterschiedlich lang, so daß die Brücken etwas unsymmetrisch sind. Die Bindungslängen der endständigen Iodatome betragen im Mittel 2,690(2) Å und sind im Vergleich zu den Brückenbindungen kürzer.

Tabelle 2.2-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ 

|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$                                |
| Molmasse [g/mol]                                    | 1993,76   |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 2   |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,3 x 0,25 x 0,15   |
| Gitterkonstanten [Å], [°]                           | a = 12,192(3), b = 12,203(3),<br>c = 23,354(6)<br>$\alpha = 94,61(2)$ , $\beta = 91,13(2)$ , $\gamma = 118,99(2)$ |
| systematische Auslöschungen                         | keine   |
| Kristallsystem                                      | triklin   |
| Raumgruppe  | P -1  |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 2,191   |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 3022,5(12)  |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)  |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 71,069$   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 8,325   |
| F(000)  | 1856  |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>  |
| Meßbereich  | $0 \leq 2\theta \leq 55$  |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 14279   |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 13628   |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 13577   |
| Korrekturen   | Lorentz- und Polarisationskorrektur   |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop  |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000   |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 3,117   |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 559   |
| Gütefaktor R  | 0,0966  |
| wR2   | 0,2169  |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,1555 \cdot P)^2 + 0,00 \cdot P]$  |

Tabelle 2.2-2: Atompositionen in  $[10^4]$  und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in  $[10^3 \times \text{\AA}^2]$  von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | x/a       | y/b       | z/c      | U(eq)   |
|--------|-----------|-----------|----------|---------|
| Hg(1)  | 1308(1)   | 5076(1)   | 4467(1)  | 91(1)   |
| I(11)  | 903(2)    | 7030(2)   | 5045(1)  | 79(1)   |
| I(12)  | 3484(2)   | 5254(2)   | 4848(1)  | 87(1)   |
| I(13)  | 760(2)    | 4850(2)   | 3328(1)  | 72(1)   |
| Hg(2)  | 306(1)    | 3937(1)   | 530(1)   | 91(1)   |
| I(21)  | 488(2)    | 4545(2)   | 1673(1)  | 72(1)   |
| I(22)  | 408(2)    | 1857(2)   | 141(1)   | 85(1)   |
| I(23)  | 2003(2)   | 6093(2)   | -40(1)   | 79(1)   |
| K(1)   | 7422(5)   | 8131(5)   | 2728(2)  | 60(1)   |
| N(11)  | 6931(25)  | 7543(23)  | 1479(10) | 90(7)   |
| C(101) | 5537(33)  | 6856(28)  | 1321(13) | 111(12) |
| C(102) | 4811(32)  | 7339(28)  | 1695(18) | 108(12) |
| O(11)  | 5000(15)  | 7284(16)  | 2268(10) | 75(5)   |
| C(103) | 4189(25)  | 7515(31)  | 2627(17) | 105(12) |
| C(104) | 4346(32)  | 7447(24)  | 3207(15) | 97(11)  |
| O(12)  | 5598(16)  | 8330(17)  | 3415(9)  | 80(5)   |
| C(105) | 5746(31)  | 8317(30)  | 4018(15) | 95(10)  |
| C(106) | 7063(41)  | 9100(36)  | 4223(15) | 124(13) |
| N(12)  | 7910(31)  | 8695(32)  | 4005(11) | 106(9)  |
| C(107) | 9241(43)  | 9742(45)  | 4129(17) | 134(16) |
| C(108) | 9607(34)  | 10729(38) | 3797(22) | 157(22) |
| O(13)  | 9645(16)  | 10324(16) | 3191(10) | 87(6)   |
| C(109) | 10100(28) | 11349(26) | 2852(16) | 97(11)  |
| C(110) | 10074(24) | 10896(28) | 2247(17) | 101(12) |
| O(14)  | 8874(17)  | 9998(17)  | 2017(11) | 93(6)   |
| C(111) | 8784(39)  | 9662(35)  | 1412(18) | 129(14) |
| C(112) | 7467(38)  | 8682(43)  | 1221(15) | 131(14) |
| C(113) | 7501(37)  | 6811(39)  | 1264(17) | 135(16) |
| C(114) | 7271(34)  | 5809(43)  | 1654(21) | 134(15) |
| O(15)  | 7749(21)  | 6213(21)  | 2185(12) | 101(7)  |
| C(115) | 7730(47)  | 5397(39)  | 2542(25) | 220(34) |
| C(116) | 7843(50)  | 5447(41)  | 3017(24) | 250(40) |
| O(16)  | 7596(23)  | 6343(22)  | 3336(10) | 100(7)  |
| C(117) | 8133(51)  | 6806(59)  | 3852(25) | 225(38) |
| C(118) | 7744(43)  | 7543(41)  | 4235(17) | 136(14) |
| K(2)   | 4059(5)   | 1293(5)   | 2275(2)  | 61(1)   |
| N(21)  | 4069(36)  | 1185(40)  | 1000(15) | 147(14) |
| C(201) | 2776(42)  | 142(33)   | 753(16)  | 154(18) |
| C(202) | 2255(44)  | -1000(30) | 1074(19) | 160(22) |
| O(21)  | 2037(17)  | -744(15)  | 1651(14) | 113(9)  |
| C(203) | 1539(30)  | -1825(31) | 1911(20) | 125(15) |
| C(204) | 1317(34)  | -1649(37) | 2521(24) | 141(19) |
| O(22)  | 2467(20)  | -809(17)  | 2847(11) | 98(7)   |



|        |          |          |          |         |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| C(205) | 2365(53) | -628(42) | 3469(23) | 180(28) |
| C(206) | 3570(51) | 290(52)  | 3736(22) | 172(23) |
| N(22)  | 4149(44) | 1494(41) | 3492(15) | 131(14) |
| C(207) | 3526(48) | 2230(42) | 3726(17) | 164(19) |
| C(208) | 3820(44) | 3384(40) | 3459(23) | 156(19) |
| O(23)  | 3519(19) | 3041(18) | 2846(13) | 108(8)  |
| C(209) | 3722(38) | 4113(28) | 2541(27) | 186(31) |
| C(210) | 3229(32) | 3629(30) | 1975(22) | 137(20) |
| O(24)  | 3970(17) | 3208(17) | 1688(11) | 86(6)   |
| C(211) | 3753(53) | 3021(43) | 1096(26) | 166(25) |
| C(212) | 4245(58) | 2361(45) | 797(21)  | 221(41) |
| C(213) | 4980(59) | 887(53)  | 793(17)  | 190(29) |
| C(214) | 6137(57) | 1402(47) | 1166(22) | 190(30) |
| O(25)  | 6057(19) | 1123(19) | 1718(11) | 98(7)   |
| C(215) | 7282(32) | 1841(28) | 2091(23) | 132(18) |
| C(216) | 7035(32) | 1454(38) | 2619(23) | 150(20) |
| O(26)  | 6261(17) | 1895(20) | 2910(12) | 112(8)  |
| C(217) | 6216(44) | 1853(41) | 3531(18) | 174(25) |
| C(218) | 5237(81) | 2169(58) | 3750(22) | 235(48) |

---

Tabelle 2.2-3: Bindungslängen in  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2  | Abstand  | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand |
|--------|---|---------|----------|--------|---|--------|---------|
| Hg(1)  | - | I(12)   | 2,682(2) | O(15)  | - | C(115) | 1,34(4) |
| Hg(1)  | - | I(13)   | 2,688(2) | C(115) | - | C(116) | 1,11(7) |
| Hg(1)  | - | I(11)   | 2,898(2) | C(116) | - | O(16)  | 1,43(4) |
| Hg(1)  | - | I(11)#1 | 3,008(2) | O(16)  | - | C(117) | 1,31(7) |
| I(11)  | - | Hg(1)#1 | 3,008(2) | C(117) | - | C(118) | 1,46(5) |
| Hg(2)  | - | I(22)   | 2,688(2) | K(2)   | - | O(23)  | 2,78(2) |
| Hg(2)  | - | I(21)   | 2,689(2) | K(2)   | - | O(26)  | 2,78(2) |
| Hg(2)  | - | I(23)   | 2,892(2) | K(2)   | - | O(21)  | 2,78(2) |
| Hg(2)  | - | I(23)#2 | 3,001(2) | K(2)   | - | O(22)  | 2,82(2) |
| I(23)  | - | Hg(2)#2 | 3,001(2) | K(2)   | - | N(22)  | 2,83(4) |
| K(1)   | - | O(11)   | 2,77(2)  | K(2)   | - | O(24)  | 2,85(2) |
| K(1)   | - | O(15)   | 2,77(2)  | K(2)   | - | O(25)  | 2,87(2) |
| K(1)   | - | O(16)   | 2,79(2)  | K(2)   | - | N(21)  | 2,97(4) |
| K(1)   | - | O(14)   | 2,81(2)  | N(21)  | - | C(213) | 1,41(6) |
| K(1)   | - | O(13)   | 2,84(2)  | N(21)  | - | C(212) | 1,46(5) |
| K(1)   | - | O(12)   | 2,86(2)  | N(21)  | - | C(201) | 1,53(5) |
| K(1)   | - | N(11)   | 2,92(2)  | C(201) | - | C(202) | 1,50(5) |
| K(1)   | - | N(12)   | 2,99(3)  | C(202) | - | O(21)  | 1,42(5) |
| N(11)  | - | C(112)  | 1,41(4)  | O(21)  | - | C(203) | 1,36(4) |
| N(11)  | - | C(113)  | 1,44(4)  | C(203) | - | C(204) | 1,47(5) |
| N(11)  | - | C(101)  | 1,51(4)  | C(204) | - | O(22)  | 1,43(5) |
| C(101) | - | C(102)  | 1,53(4)  | O(22)  | - | C(205) | 1,47(5) |
| C(102) | - | O(11)   | 1,37(4)  | C(205) | - | C(206) | 1,43(6) |
| O(11)  | - | C(103)  | 1,42(3)  | C(206) | - | N(22)  | 1,46(6) |
| C(103) | - | C(104)  | 1,38(4)  | N(22)  | - | C(218) | 1,28(8) |
| C(104) | - | O(12)   | 1,42(3)  | N(22)  | - | C(207) | 1,51(5) |
| O(12)  | - | C(105)  | 1,42(3)  | C(207) | - | C(208) | 1,47(5) |
| C(105) | - | C(106)  | 1,46(4)  | C(208) | - | O(23)  | 1,45(5) |
| C(106) | - | N(12)   | 1,43(4)  | O(23)  | - | C(209) | 1,46(5) |
| N(12)  | - | C(118)  | 1,47(4)  | C(209) | - | C(210) | 1,40(6) |
| N(12)  | - | C(107)  | 1,50(5)  | C(210) | - | O(24)  | 1,40(4) |
| C(107) | - | C(108)  | 1,38(5)  | O(24)  | - | C(211) | 1,38(5) |
| C(108) | - | O(13)   | 1,47(5)  | C(211) | - | C(212) | 1,38(7) |
| O(13)  | - | C(109)  | 1,41(4)  | C(213) | - | C(214) | 1,47(7) |
| C(109) | - | C(110)  | 1,47(4)  | C(214) | - | O(25)  | 1,35(4) |
| C(110) | - | O(14)   | 1,40(3)  | O(25)  | - | C(215) | 1,52(4) |
| O(14)  | - | C(111)  | 1,43(4)  | C(215) | - | C(216) | 1,34(5) |
| C(111) | - | C(112)  | 1,49(5)  | C(216) | - | O(26)  | 1,45(5) |
| C(113) | - | C(114)  | 1,50(5)  | O(26)  | - | C(217) | 1,46(4) |
| C(114) | - | O(15)   | 1,31(4)  | C(217) | - | C(218) | 1,51(7) |

Symmetriecode: #1 -x,-y+1,-z+1;  
#2 -x,-y+1,-z;

Tabelle 2.2-4: Bindungswinkel in  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in  $^\circ$ 

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3  | Winkel    |
|--------|---|--------|---|---------|-----------|
| I(12)  | - | Hg(1)  | - | I(13)   | 119,57(7) |
| I(12)  | - | Hg(1)  | - | I(11)   | 111,60(8) |
| I(13)  | - | Hg(1)  | - | I(11)   | 110,09(7) |
| I(12)  | - | Hg(1)  | - | I(11)#1 | 111,49(7) |
| I(13)  | - | Hg(1)  | - | I(11)#1 | 107,00(7) |
| I(11)  | - | Hg(1)  | - | I(11)#1 | 94,05(6)  |
| Hg(1)  | - | I(11)  | - | Hg(1)#1 | 85,95(6)  |
| I(22)  | - | Hg(2)  | - | I(21)   | 118,56(7) |
| I(22)  | - | Hg(2)  | - | I(23)   | 111,62(8) |
| I(21)  | - | Hg(2)  | - | I(23)   | 110,75(7) |
| I(22)  | - | Hg(2)  | - | I(23)#2 | 111,56(8) |
| I(21)  | - | Hg(2)  | - | I(23)#2 | 107,78(7) |
| I(23)  | - | Hg(2)  | - | I(23)#2 | 93,73(6)  |
| Hg(2)  | - | I(23)  | - | Hg(2)#2 | 86,27(6)  |
| O(15)  | - | K(1)   | - | O(16)   | 58,0(7)   |
| O(14)  | - | K(1)   | - | O(13)   | 59,7(7)   |
| O(11)  | - | K(1)   | - | O(12)   | 59,5(6)   |
| C(112) | - | N(11)  | - | C(113)  | 108(3)    |
| C(112) | - | N(11)  | - | C(101)  | 108(3)    |
| C(113) | - | N(11)  | - | C(101)  | 111(3)    |
| C(102) | - | O(11)  | - | C(103)  | 115(2)    |
| C(105) | - | O(12)  | - | C(104)  | 110(2)    |
| C(106) | - | N(12)  | - | C(118)  | 113(3)    |
| C(106) | - | N(12)  | - | C(107)  | 110(3)    |
| C(118) | - | N(12)  | - | C(107)  | 111(3)    |
| C(109) | - | O(13)  | - | C(108)  | 111(3)    |
| C(110) | - | O(14)  | - | C(111)  | 115(3)    |
| C(114) | - | O(15)  | - | C(115)  | 120(4)    |
| C(117) | - | O(16)  | - | C(116)  | 119(4)    |
| O(21)  | - | K(2)   | - | O(22)   | 61,1(8)   |
| O(23)  | - | K(2)   | - | O(24)   | 59,1(8)   |
| O(26)  | - | K(2)   | - | O(25)   | 60,2(7)   |
| N(22)  | - | K(2)   | - | N(21)   | 177,5(13) |
| C(213) | - | N(21)  | - | C(212)  | 111(5)    |
| C(213) | - | N(21)  | - | C(201)  | 108(4)    |
| C(212) | - | N(21)  | - | C(201)  | 107(4)    |
| C(203) | - | O(21)  | - | C(202)  | 109(3)    |
| C(204) | - | O(22)  | - | C(205)  | 115(3)    |
| C(208) | - | O(23)  | - | C(209)  | 112(3)    |
| C(211) | - | O(24)  | - | C(210)  | 114(3)    |
| C(214) | - | O(25)  | - | C(215)  | 115(4)    |
| C(216) | - | O(26)  | - | C(217)  | 117(3)    |

Symmetriecode: #1 -x,-y+1,-z+1; #2 -x,-y+1,-z;-

Tabelle 2.2-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ]  
von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | U11     | U22     | U33     | U23      | U13      | U12     |
|--------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|
| Hg(1)  | 82(1)   | 145(1)  | 66(1)   | 4(1)     | -1(1)    | 72(1)   |
| I(11)  | 77(1)   | 67(1)   | 88(1)   | -1(1)    | 12(1)    | 33(1)   |
| I(12)  | 66(1)   | 113(2)  | 92(1)   | 12(1)    | 0(1)     | 51(1)   |
| I(13)  | 74(1)   | 87(1)   | 62(1)   | 4(1)     | -2(1)    | 44(1)   |
| Hg(2)  | 131(1)  | 86(1)   | 68(1)   | 4(1)     | 3(1)     | 64(1)   |
| I(21)  | 72(1)   | 73(1)   | 62(1)   | 1(1)     | 3(1)     | 31(1)   |
| I(22)  | 105(2)  | 71(1)   | 89(1)   | 4(1)     | 2(1)     | 50(1)   |
| I(23)  | 59(1)   | 81(1)   | 90(1)   | 23(1)    | 10(1)    | 27(1)   |
| K(1)   | 51(3)   | 52(3)   | 83(4)   | 16(3)    | 16(3)    | 28(3)   |
| N(11)  | 99(20)  | 61(15)  | 84(17)  | 4(13)    | -6(15)   | 21(15)  |
| C(101) | 124(30) | 62(19)  | 86(22)  | -21(16)  | -17(20)  | 3(21)   |
| C(102) | 89(24)  | 56(19)  | 172(39) | 0(22)    | 26(25)   | 32(18)  |
| O(11)  | 50(10)  | 63(11)  | 109(15) | -10(10)  | -4(10)   | 29(9)   |
| C(103) | 42(16)  | 96(24)  | 193(38) | -26(24)  | -2(20)   | 52(17)  |
| C(104) | 114(29) | 37(15)  | 134(29) | 0(17)    | 51(24)   | 33(18)  |
| O(12)  | 48(11)  | 67(12)  | 114(16) | 13(11)   | 19(10)   | 19(10)  |
| C(105) | 86(24)  | 79(21)  | 110(27) | 32(19)   | 42(20)   | 29(19)  |
| C(106) | 163(40) | 114(29) | 86(25)  | -1(21)   | 9(25)    | 63(31)  |
| N(12)  | 116(24) | 137(26) | 72(17)  | -2(17)   | 8(16)    | 71(23)  |
| C(107) | 136(40) | 172(44) | 98(27)  | 38(29)   | -6(25)   | 75(37)  |
| C(108) | 67(23)  | 114(34) | 246(59) | -104(37) | -31(31)  | 29(24)  |
| O(13)  | 57(11)  | 48(11)  | 147(19) | 23(12)   | 22(12)   | 16(9)   |
| C(109) | 61(19)  | 57(20)  | 151(31) | -37(21)  | -32(20)  | 20(16)  |
| C(110) | 39(16)  | 73(20)  | 198(39) | 61(23)   | 2(20)    | 25(16)  |
| O(14)  | 62(13)  | 63(12)  | 150(20) | 31(12)   | 38(13)   | 25(11)  |
| C(111) | 132(36) | 109(29) | 127(34) | 46(25)   | 56(28)   | 37(27)  |
| C(112) | 120(33) | 177(42) | 85(25)  | 18(26)   | 18(23)   | 64(32)  |
| C(113) | 117(32) | 108(30) | 122(33) | -43(26)  | 28(25)   | 19(26)  |
| C(114) | 75(25)  | 164(44) | 165(44) | 6(37)    | 53(29)   | 60(28)  |
| O(15)  | 100(17) | 91(16)  | 118(18) | 28(15)   | 26(15)   | 49(14)  |
| C(115) | 256(53) | 132(34) | 362(78) | 175(49)  | 294(62)  | 133(38) |
| C(116) | 330(65) | 182(41) | 401(81) | 236(52)  | 366(70)  | 211(47) |
| O(16)  | 119(18) | 118(17) | 97(16)  | 56(14)   | 32(14)   | 78(15)  |
| C(117) | 242(64) | 353(84) | 276(70) | 253(71)  | 195(61)  | 261(68) |
| C(118) | 155(38) | 172(41) | 115(31) | 41(29)   | -3(27)   | 103(35) |
| K(2)   | 45(3)   | 51(3)   | 87(4)   | 0(3)     | -3(3)    | 24(3)   |
| N(21)  | 140(31) | 168(36) | 107(26) | -25(25)  | 7(22)    | 62(28)  |
| C(201) | 199(45) | 80(26)  | 117(30) | -34(22)  | -80(30)  | 25(28)  |
| C(202) | 225(50) | 56(23)  | 170(39) | -71(25)  | -142(37) | 63(28)  |
| O(21)  | 62(12)  | 18(10)  | 224(29) | 11(13)   | -44(15)  | -5(9)   |
| C(203) | 42(19)  | 70(25)  | 221(46) | -5(28)   | -59(24)  | -1(17)  |
| C(204) | 69(25)  | 92(29)  | 277(60) | 110(37)  | 57(34)   | 35(23)  |
| O(22)  | 79(15)  | 48(11)  | 165(22) | 29(12)   | 32(14)   | 26(11)  |

|        |          |         |         |         |          |         |
|--------|----------|---------|---------|---------|----------|---------|
| C(205) | 258(63)  | 130(37) | 240(58) | 147(41) | 205(54)  | 138(43) |
| C(206) | 183(54)  | 144(47) | 184(49) | -25(42) | 75(45)   | 79(42)  |
| N(22)  | 192(40)  | 120(32) | 89(26)  | -29(21) | -1(23)   | 89(31)  |
| C(207) | 237(53)  | 146(38) | 141(35) | -19(30) | 82(36)   | 121(39) |
| C(208) | 140(37)  | 95(32)  | 241(60) | -29(37) | 34(38)   | 68(29)  |
| O(23)  | 84(14)   | 55(13)  | 189(24) | -10(14) | 40(15)   | 40(11)  |
| C(209) | 91(29)   | 17(18)  | 446(94) | -10(30) | 111(43)  | 25(18)  |
| C(210) | 63(22)   | 24(17)  | 321(68) | 39(25)  | 6(31)    | 15(17)  |
| O(24)  | 70(12)   | 72(13)  | 123(17) | 20(12)  | -15(12)  | 41(11)  |
| C(211) | 186(49)  | 83(31)  | 238(69) | 24(35)  | -62(45)  | 73(33)  |
| C(212) | 270(75)  | 114(40) | 166(52) | 69(37)  | -130(54) | 3(43)   |
| C(213) | 272(80)  | 190(50) | 50(25)  | -33(27) | -6(34)   | 75(52)  |
| C(214) | 350(90)  | 193(52) | 171(47) | 119(43) | 146(55)  | 226(63) |
| O(25)  | 73(14)   | 80(14)  | 155(21) | 16(14)  | 37(14)   | 46(12)  |
| C(215) | 71(25)   | 42(18)  | 296(60) | 24(27)  | 60(32)   | 36(18)  |
| C(216) | 41(20)   | 102(30) | 295(64) | 53(36)  | -32(28)  | 22(20)  |
| O(26)  | 57(12)   | 120(17) | 178(24) | -32(15) | -38(13)  | 67(13)  |
| C(217) | 187(47)  | 113(32) | 114(34) | -18(26) | -113(34) | -3(33)  |
| C(218) | 533(156) | 180(63) | 82(36)  | 10(36)  | 77(59)   | 243(90) |

---

Tabelle 2.2-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | x/a       | y/b       | z/c      | U(eq) |
|--------|-----------|-----------|----------|-------|
| H(10A) | 5210(33)  | 5967(28)  | 1358(13) | 80    |
| H(10B) | 5396(33)  | 6944(28)  | 921(13)  | 80    |
| H(10C) | 5075(32)  | 8204(28)  | 1629(18) | 80    |
| H(10D) | 3921(32)  | 6839(28)  | 1582(18) | 80    |
| H(10E) | 4312(25)  | 8347(31)  | 2576(17) | 80    |
| H(10F) | 3327(25)  | 6911(31)  | 2497(17) | 80    |
| H(10G) | 4172(32)  | 6603(24)  | 3270(15) | 80    |
| H(10H) | 3761(32)  | 7625(24)  | 3415(15) | 80    |
| H(10I) | 5454(31)  | 7459(30)  | 4107(15) | 80    |
| H(10J) | 5242(31)  | 8628(30)  | 4214(15) | 80    |
| H(10K) | 7342(41)  | 9948(36)  | 4123(15) | 80    |
| H(10L) | 7119(41)  | 9140(36)  | 4640(15) | 80    |
| H(10M) | 9347(43)  | 10070(45) | 4530(17) | 80    |
| H(10N) | 9800(43)  | 9392(45)  | 4075(17) | 80    |
| H(10O) | 10433(34) | 11401(38) | 3940(22) | 80    |
| H(10P) | 9023(34)  | 11054(38) | 3826(22) | 80    |
| H(10Q) | 10954(28) | 11967(26) | 2989(16) | 80    |
| H(10R) | 9582(28)  | 11750(26) | 2886(16) | 80    |
| H(11A) | 10397(24) | 11607(28) | 2020(17) | 80    |
| H(11B) | 10627(24) | 10533(28) | 2217(17) | 80    |
| H(11C) | 9354(39)  | 9338(35)  | 1321(18) | 80    |
| H(11D) | 9022(39)  | 10400(35) | 1209(18) | 80    |
| H(11E) | 6932(38)  | 9059(43)  | 1282(15) | 80    |
| H(11F) | 7436(38)  | 8474(43)  | 809(15)  | 80    |
| H(11G) | 8398(37)  | 7356(39)  | 1246(17) | 80    |
| H(11H) | 7146(37)  | 6423(39)  | 878(17)  | 80    |
| H(11I) | 6371(34)  | 5271(43)  | 1662(21) | 80    |
| H(11J) | 7613(34)  | 5294(43)  | 1487(21) | 80    |
| H(11K) | 6928(47)  | 4645(39)  | 2440(25) | 80    |
| H(11L) | 8360(47)  | 5190(39)  | 2406(25) | 80    |
| H(11M) | 8698(50)  | 5644(41)  | 3122(24) | 80    |
| H(11N) | 7287(50)  | 4620(41)  | 3134(24) | 80    |
| H(11O) | 9024(51)  | 7331(59)  | 3810(25) | 80    |
| H(11P) | 8043(51)  | 6105(59)  | 4053(25) | 80    |
| H(11Q) | 8226(43)  | 7770(41)  | 4602(17) | 80    |
| H(11R) | 6865(43)  | 7023(41)  | 4304(17) | 80    |
| H(20A) | 2195(42)  | 471(33)   | 757(16)  | 80    |
| H(20B) | 2840(42)  | -104(33)  | 355(16)  | 80    |
| H(20C) | 1470(44)  | -1645(30) | 877(19)  | 80    |
| H(20D) | 2838(44)  | -1327(30) | 1074(19) | 80    |
| H(20E) | 2104(30)  | -2174(31) | 1885(20) | 80    |
| H(20F) | 748(30)   | -2431(31) | 1705(20) | 80    |
| H(20G) | 742(34)   | -1314(37) | 2552(24) | 80    |

|        |          |           |          |    |
|--------|----------|-----------|----------|----|
| H(20H) | 932(34)  | -2457(37) | 2678(24) | 80 |
| H(20I) | 1757(53) | -343(42)  | 3539(23) | 80 |
| H(20J) | 2079(53) | -1420(42) | 3633(23) | 80 |
| H(20K) | 4134(51) | -59(52)   | 3707(22) | 80 |
| H(20L) | 3478(51) | 442(52)   | 4142(22) | 80 |
| H(20M) | 2623(48) | 1680(42)  | 3684(17) | 80 |
| H(20N) | 3762(48) | 2457(42)  | 4135(17) | 80 |
| H(20O) | 3327(44) | 3752(40)  | 3615(23) | 80 |
| H(20P) | 4703(44) | 3996(40)  | 3534(23) | 80 |
| H(20Q) | 3296(38) | 4535(28)  | 2719(27) | 80 |
| H(20R) | 4612(38) | 4712(28)  | 2547(27) | 80 |
| H(21A) | 2379(32) | 2935(30)  | 1979(22) | 80 |
| H(21B) | 3195(32) | 4277(30)  | 1774(22) | 80 |
| H(21C) | 2851(53) | 2582(43)  | 1008(26) | 80 |
| H(21D) | 4088(53) | 3840(43)  | 953(26)  | 80 |
| H(21E) | 5142(58) | 2919(45)  | 788(21)  | 80 |
| H(21F) | 3891(58) | 2169(45)  | 403(21)  | 80 |
| H(21G) | 5197(59) | 1196(53)  | 419(17)  | 80 |
| H(21H) | 4610(59) | -22(53)   | 739(17)  | 80 |
| H(21I) | 6682(57) | 1125(47)  | 984(22)  | 80 |
| H(21J) | 6555(57) | 2312(47)  | 1173(22) | 80 |
| H(21K) | 7917(32) | 1664(28)  | 1934(23) | 80 |
| H(21L) | 7588(32) | 2740(28)  | 2108(23) | 80 |
| H(21M) | 7820(32) | 1762(38)  | 2848(23) | 80 |
| H(21N) | 6607(32) | 541(38)   | 2587(23) | 80 |
| H(21O) | 7032(44) | 2451(41)  | 3718(18) | 80 |
| H(21P) | 6015(44) | 1018(41)  | 3624(18) | 80 |
| H(21Q) | 5174(81) | 2066(58)  | 4157(22) | 80 |
| H(21R) | 5514(81) | 3047(58)  | 3706(22) | 80 |

---

## 2.3 $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

### 2.3.1 Darstellung von $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Diffusion äquimolarer Lösungen (0,002 mol/l) von Kaliumtetraiodomercurat in Wasser und Cryptand[2.2.1] in Methanol. Nach 25 Tagen wurden gelbliche, etwas trübe Kristalle zur Messung entnommen.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % | N in % |
|---------------|--------|--------|--------|
| theoretisch   | 20,17  | 3,39   | 2,94   |
| experimentell | 19,52  | 3,14   | 2,91   |

### 2.3.2. Diffraktometermessung

Ein geeigneter Einkristall wurde für die Messung am Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> auf dem Goniometerkopf montiert.

Anhand der Winkellagen von 25 Reflexen wurde eine triklin Elementarzelle sowie eine Orientierungsmatrix bestimmt. Das Volumen dieser Verbindung beträgt 2742(3) Å<sup>3</sup>. Die Messung aller Reflexe erfolgte in dem hkl-Bereich von  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $0 \leq l \leq 19$ . Die insgesamt 6347 gemessenen Reflexe wurden abschließend einer Lorentz- und Polarisationskorrektur mittels des Programms XDISK unterzogen.



### 2.3.3 Auswertung der Meßdaten

Für die Strukturlösung wurden 6000 Reflexe herangezogen. Aus dem Volumen von  $2742(3) \text{ \AA}^3$  ergaben sich mit 56 Nichtwasserstoffatomen in der Elementarzelle zwei Formeleinheiten. Die Gitterparameter betragen  $a = 13,685(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,107(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,161(9) \text{ \AA}$  sowie  $\alpha = 102,52(4)^\circ$ ,  $\beta = 115,33(4)^\circ$  und  $\gamma = 91,24(4)^\circ$ . Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe P-1 mit direkten Methoden <sup>[56]</sup>, die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-93 <sup>[57]</sup>. Nach der isotropen Strukturverfeinerung wurden die Wasserstoffpositionen unter Annahme von  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$  dem Strukturmodell hinzugefügt. Nach erfolgter Absorptionskorrektur (DIFABS) wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Nach der Verfeinerung (shift 0,000) und dem Ausschluß einiger schlechter hkl-Werte konvergierte der R-Wert bei 0,0460 bzw. der wR2-Wert bei 0,1055. Die Restelektronendichte betrug  $0,88 \text{ e/\AA}^3$ .

In der Tabelle 2.3-1 sind Angaben zur Struktur und Strukturlösung enthalten, die Tabellen 2.3-2 bis 2.3-6 enthalten Bindungslängen, Bindungswinkel sowie Atompositionen und anisotrope Temperaturfaktoren.

### 2.3.4. Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

Für den Liganden Cryptand[2.2.1] liegt der Selektivitätspeak im Bereich der Alkalimetalle bei Natrium(1+) mit dem Ionenradius von  $1,02 \text{ \AA}$ . Dieser entspricht genau dem Ionenradius von Quecksilber(2+) (jeweils gültig bei einer Koordinationszahl von sechs). Kalium(1+) hingegen weist einen Ionenradius von  $1,38 \text{ \AA}$  auf. Interessanterweise ist bei dieser Verbindung zu sehen, daß dennoch mit Kalium ein Cryptat und mit Quecksilber ein Halogenidkomplex entsteht.

Die Verbindung ist im festen Zustand aus Kationen  $\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)^+$  und Anionen  $[(\text{HgI}_3)_2]^{2-}$  aufgebaut. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen in der Elementarzelle. Das Kaliumatom des komplexen Kations befindet sich im Hohlraum des

Cryptanden[2.2.1] und ist von den fünf Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen des Liganden 7-fach koordiniert.

Eine weitere, die achte Koordination, bildet Kalium zu einem Iodatom des Anions aus, so daß sich Kettenstücke bestehend aus zwei Kationen ergeben, zwischen denen jeweils ein dimerisiertes Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  sitzt.

Die Bindungsabstände des Kaliumatoms zu den Sauerstoffatomen O11, O13 und O15 betragen 2,780(12) Å, 2,720(14) Å und 2,790(12) Å. Sie sind etwa gleich groß. Der Winkel O13-K1-O11 beträgt  $169,0(4)^\circ$  und entspricht der Seite, an der Kalium seine Koordination zu einem Iodatom des Anions ausbildet. Dementsprechend kleiner sind die Winkel O13-K1-O15 und O15-K1-O11 mit  $86,7(4)^\circ$  und  $82,4(3)^\circ$ .

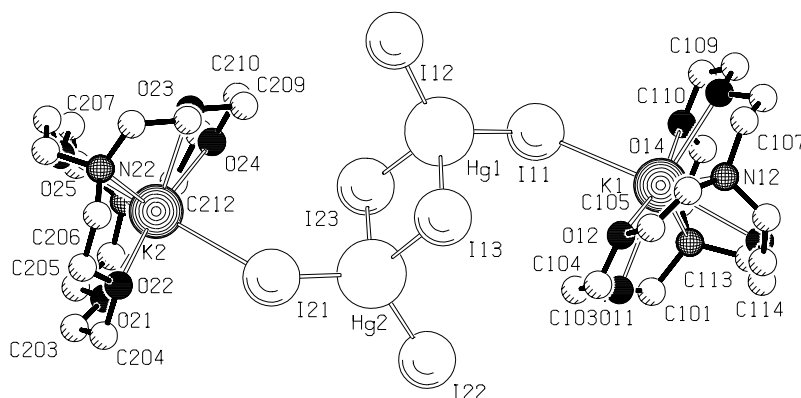


Abb. 2.3-1: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

Die Bindungsabstände des Kaliumatoms zu den Stickstoffatomen N11 und N12 betragen 2,86(13) Å und 2,88(14) Å. Aus den Betrachtungen zu den Bindungsabständen ergibt sich, daß sich Kalium im Zentrum des Liganden befindet, durch seinen Ionenradius der Ligand jedoch zu einer Seite hin "geöffnet" ist und sich die Möglichkeit einer weiteren Koordination ergibt. Als Koordinationspolyeder kann daher ein stark verzerrter Würfel angenommen werden.

Der K-I-Abstand beträgt für K1-I11 3,55(4) sowie für K2-I21 3,54(4) Å und ist im Vergleich zu der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  kürzer, der dort 3,69(7) Å beträgt. Jedoch sind die K-I-Abstände in der Titelverbindung dem Ionenabstand in festem Kaliumiodid mit 3,533 Å nahezu identisch. Auch in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]\text{SCN}$ <sup>[54]</sup> ist Kalium 7-fach von allen Heteroatomen des Liganden koordiniert und bildet eine weitere Bindung, die achte Koordination, zum Anion

NCS<sup>-</sup> aus. Die mittleren K-O-Bindungsabstände reichen von 2,70(2) Å bis 2,90(2) Å, die K-N-Bindungsabstände betragen 2,920(2) Å bzw. 2,900(2) Å.

Sowohl die K-O- als auch die K-N-Abstände sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich.

Das Anion [(HgI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> liegt in dimerisierter Form vor und stellt zwei miteinander kantenverknüpfte Tetraeder mit zwei brückenbildenden und vier endständigen Iodatomen dar, wie auch in der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>], (2), und [K<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>], (6).

In dem aus Hg1-I13-Hg2-I23 gebildeten Viereck befindet sich ein Inversionszentrum. Die durchschnittliche Hg-I-Bindung der endständigen Iodatome beträgt 2,710(2) Å, die der brückenbildenden Iodatome 2,910(2) Å für Hg1-I13 bzw. 2,920(2) Å für Hg2-I23, die damit sehr ähnlich zu denen in der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>], (2), sind, dort beträgt die mittlere Hg-I-Bindungslänge der endständigen Iodatome 2,690(2) Å, die der brückenbildenden Iodatome 2,900(2) Å und 3,005(2) Å.

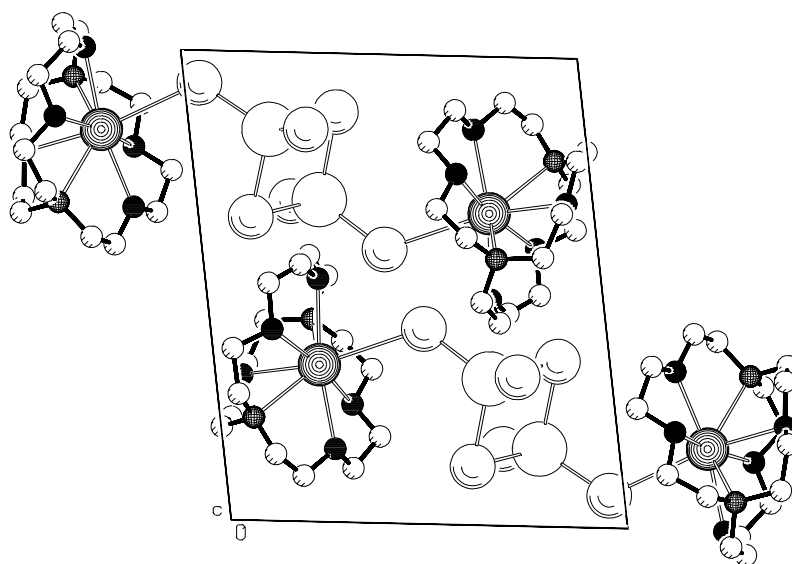


Abb. 2.3-2: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Elementarzelle von [K(C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Tabelle 2.3-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ 

|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$   |
| Molmasse [g/mol]                                    | 1905,66  |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 2  |
| Kristallgröße [mm]                                  | /  |
| Gitterkonstanten [Å], [°]                           | $a = 13,685(8)$ , $b = 15,107(6)$ ,<br>$c = 15,161(9)$ ,<br>$\alpha = 102,52(4)$ , $\beta = 115,33(4)$ , $\gamma = 91,24(4)$ |
| systematische Auslöschungen                         | keine  |
| Kristallsystem                                      | triklin  |
| Raumgruppe  | P -1   |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 2,308  |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 2742(3)  |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)   |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | $\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,069$   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 9,166  |
| F(000)  | 1760   |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>   |
| Meßbereich  | $0 \leq 2\theta \leq 55$   |
| Abtastmodus   | $\omega$ -2 $\theta$   |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 6347   |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 6000   |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 5950   |
| Korrekturen   | Lorentz-, Polarisations- und Absorptions-<br>korrektur (DIFABS)  |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop   |
| max. shift / error                                  | 0,000  |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 0,88   |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 505  |
| Gütefaktor R,                                       | 0,0460   |
| wR2   | 0,1055   |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0328 \cdot P)^2 + 44,08 \cdot P]$  |

Tabelle 2.3-2: Atompositionen in [10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in [10<sup>3</sup> x Å<sup>2</sup>] von [K(C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

| Atom   | x/a      | y/b      | z/c       | U(eq)   |
|--------|----------|----------|-----------|---------|
| Hg(1)  | -3095(1) | 3130(1)  | 8339(1)   | 66(1)   |
| I(11)  | -4611(1) | 4162(1)  | 7379(1)   | 58(1)   |
| I(12)  | -2378(1) | 3176(1)  | 10310(1)  | 68(1)   |
| I(13)  | -3753(1) | 1252(1)  | 7129(1)   | 57(1)   |
| Hg(2)  | -2016(1) | 1655(1)  | 6600(1)   | 67(1)   |
| I(21)  | -383(1)  | 692(1)   | 7506(1)   | 66(1)   |
| I(22)  | -2944(1) | 1639(1)  | 4624(1)   | 71(1)   |
| I(23)  | -1317(1) | 3527(1)  | 7857(1)   | 61(1)   |
| K(1)   | 2648(3)  | 3349(2)  | 5593(2)   | 50(1)   |
| N(11)  | 2589(13) | 4318(9)  | 4153(10)  | 80(4)   |
| C(101) | 3292(18) | 3872(15) | 3657(14)  | 104(7)  |
| C(102) | 3964(17) | 3280(17) | 4208(13)  | 105(7)  |
| O(11)  | 3378(10) | 2520(9)  | 4199(8)   | 83(3)   |
| C(103) | 3985(18) | 1846(15) | 4675(14)  | 110(8)  |
| C(104) | 3233(20) | 1159(12) | 4720(14)  | 119(9)  |
| O(12)  | 2822(12) | 1565(8)  | 5349(10)  | 103(4)  |
| C(105) | 1955(22) | 977(14)  | 5358(21)  | 132(10) |
| C(106) | 1312(29) | 1427(18) | 5642(33)  | 214(21) |
| N(12)  | 855(14)  | 2199(11) | 5459(13)  | 100(5)  |
| C(107) | 535(17)  | 2693(15) | 6217(15)  | 96(6)   |
| C(108) | 509(23)  | 3660(17) | 6293(18)  | 121(9)  |
| O(13)  | 1554(12) | 4086(10) | 6645(9)   | 96(4)   |
| C(109) | 1591(30) | 5069(17) | 6809(23)  | 163(13) |
| C(110) | 2437(25) | 5476(17) | 6858(25)  | 153(13) |
| O(14)  | 2844(12) | 5187(7)  | 6175(11)  | 97(4)   |
| C(111) | 2682(22) | 5677(11) | 5471(16)  | 131(10) |
| C(112) | 3079(23) | 5246(13) | 4756(16)  | 151(13) |
| C(113) | 1409(17) | 4266(13) | 3421(14)  | 101(7)  |
| C(114) | 815(16)  | 3329(14) | 3075(13)  | 99(6)   |
| O(15)  | 673(9)   | 3105(8)  | 3865(8)   | 81(3)   |
| C(115) | 282(20)  | 2195(17) | 3635(14)  | 136(10) |
| C(116) | 21(19)   | 1988(19) | 4440(15)  | 142(11) |
| K(2)   | 2227(2)  | 1736(2)  | 9400(2)   | 49(1)   |
| N(21)  | 3508(12) | 3304(8)  | 9532(10)  | 73(4)   |
| C(201) | 3804(18) | 3084(14) | 8698(15)  | 102(7)  |
| C(202) | 4225(16) | 2208(13) | 8586(16)  | 94(6)   |
| O(21)  | 3362(9)  | 1473(7)  | 8297(8)   | 73(3)   |
| C(203) | 3675(18) | 609(13)  | 8167(15)  | 99(6)   |
| C(204) | 2801(19) | -121(11) | 7938(14)  | 101(7)  |
| O(22)  | 2426(12) | -16(8)   | 8703(9)   | 104(4)  |
| C(205) | 2906(21) | -509(12) | 9398(14)  | 114(8)  |
| C(206) | 2558(22) | -346(11) | 10189(15) | 118(8)  |
| N(22)  | 2788(14) | 615(8)   | 10812(10) | 76(4)   |

|        |          |          |           |        |
|--------|----------|----------|-----------|--------|
| C(207) | 2098(18) | 727(13)  | 11344(15) | 95(6)  |
| C(208) | 1147(16) | 1168(12) | 10894(14) | 81(5)  |
| O(23)  | 1449(10) | 2080(9)  | 10889(8)  | 82(3)  |
| C(209) | 559(16)  | 2568(15) | 10442(14) | 94(6)  |
| C(210) | 1042(17) | 3464(13) | 10486(13) | 94(7)  |
| O(24)  | 1622(9)  | 3372(7)  | 9896(8)   | 76(3)  |
| C(211) | 2198(19) | 4178(11) | 10000(15) | 106(7) |
| C(212) | 2763(17) | 4032(11) | 9349(15)  | 94(6)  |
| C(213) | 4482(15) | 3544(13) | 10520(13) | 86(6)  |
| C(214) | 4370(16) | 3213(10) | 11322(13) | 90(6)  |
| O(25)  | 4243(8)  | 2246(7)  | 11074(7)  | 70(3)  |
| C(215) | 4274(15) | 1874(11) | 11872(12) | 85(5)  |
| C(216) | 3965(17) | 886(12)  | 11515(15) | 102(7) |

---

Tabelle 2.3-3: Bindungslängen in  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   |
|--------|---|--------|-----------|--------|---|--------|-----------|
| Hg(1)  | - | I(12)  | 2,701(2)  | C(111) | - | C(112) | 1,45(3)   |
| Hg(1)  | - | I(11)  | 2,720(2)  | C(113) | - | C(114) | 1,48(2)   |
| Hg(1)  | - | I(13)  | 2,906(2)  | C(114) | - | O(15)  | 1,40(2)   |
| Hg(1)  | - | I(23)  | 2,909(2)  | O(15)  | - | C(115) | 1,38(2)   |
| I(11)  | - | K(1)#1 | 3,547(4)  | C(115) | - | C(116) | 1,50(3)   |
| I(13)  | - | Hg(2)  | 2,906(2)  | K(2)   | - | O(24)  | 2,679(10) |
| Hg(2)  | - | I(22)  | 2,701(2)  | K(2)   | - | O(22)  | 2,694(12) |
| Hg(2)  | - | I(21)  | 2,716(2)  | K(2)   | - | O(21)  | 2,708(11) |
| Hg(2)  | - | I(23)  | 2,921(2)  | K(2)   | - | O(25)  | 2,778(10) |
| I(21)  | - | K(2)   | 3,537(4)  | K(2)   | - | N(21)  | 2,837(12) |
| K(1)   | - | O(12)  | 2,670(12) | K(2)   | - | O(23)  | 2,841(12) |
| K(1)   | - | O(14)  | 2,696(11) | K(2)   | - | N(22)  | 2,873(12) |
| K(1)   | - | O(13)  | 2,715(14) | N(21)  | - | C(201) | 1,46(2)   |
| K(1)   | - | O(11)  | 2,782(12) | N(21)  | - | C(213) | 1,48(2)   |
| K(1)   | - | O(15)  | 2,790(12) | N(21)  | - | C(212) | 1,50(2)   |
| K(1)   | - | N(11)  | 2,857(13) | C(201) | - | C(202) | 1,46(3)   |
| K(1)   | - | N(12)  | 2,884(14) | C(202) | - | O(21)  | 1,45(2)   |
| N(11)  | - | C(112) | 1,46(2)   | O(21)  | - | C(203) | 1,38(2)   |
| N(11)  | - | C(113) | 1,51(2)   | C(203) | - | C(204) | 1,48(3)   |
| N(11)  | - | C(101) | 1,54(2)   | C(204) | - | O(22)  | 1,44(2)   |
| C(101) | - | C(102) | 1,43(3)   | O(22)  | - | C(205) | 1,37(2)   |
| C(102) | - | O(11)  | 1,38(2)   | C(205) | - | C(206) | 1,45(3)   |
| O(11)  | - | C(103) | 1,45(2)   | C(206) | - | N(22)  | 1,49(2)   |
| C(103) | - | C(104) | 1,48(3)   | N(22)  | - | C(207) | 1,47(2)   |
| C(104) | - | O(12)  | 1,35(2)   | N(22)  | - | C(216) | 1,49(2)   |
| O(12)  | - | C(105) | 1,47(3)   | C(207) | - | C(208) | 1,44(2)   |
| C(105) | - | C(106) | 1,28(3)   | C(208) | - | O(23)  | 1,43(2)   |
| C(106) | - | N(12)  | 1,36(3)   | O(23)  | - | C(209) | 1,43(2)   |
| N(12)  | - | C(116) | 1,43(2)   | C(209) | - | C(210) | 1,47(3)   |
| N(12)  | - | C(107) | 1,46(2)   | C(210) | - | O(24)  | 1,42(2)   |
| C(107) | - | C(108) | 1,44(3)   | O(24)  | - | C(211) | 1,38(2)   |
| C(108) | - | O(13)  | 1,38(3)   | C(211) | - | C(212) | 1,48(3)   |
| O(13)  | - | C(109) | 1,45(3)   | C(213) | - | C(214) | 1,47(2)   |
| C(109) | - | C(110) | 1,26(3)   | C(214) | - | O(25)  | 1,41(2)   |
| C(110) | - | O(14)  | 1,37(3)   | O(25)  | - | C(215) | 1,43(2)   |
| O(14)  | - | C(111) | 1,37(2)   | C(215) | - | C(216) | 1,46(2)   |

Symmetriecode: #1: x-1, y, z

Tabelle 2.3-4: Bindungswinkel in  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in  $^\circ$ 

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3 | Winkel    |
|--------|---|--------|---|--------|-----------|
| I(12)  | - | Hg(1)  | - | I(11)  | 123,27(5) |
| I(12)  | - | Hg(1)  | - | I(13)  | 110,27(6) |
| I(11)  | - | Hg(1)  | - | I(13)  | 108,02(6) |
| I(12)  | - | Hg(1)  | - | I(23)  | 112,07(6) |
| I(11)  | - | Hg(1)  | - | I(23)  | 103,16(6) |
| I(13)  | - | Hg(1)  | - | I(23)  | 96,61(5)  |
| Hg(1)  | - | I(11)  | - | K(1)#1 | 125,97(7) |
| Hg(1)  | - | I(13)  | - | Hg(2)  | 83,67(5)  |
| I(22)  | - | Hg(2)  | - | I(21)  | 125,75(6) |
| I(22)  | - | Hg(2)  | - | I(13)  | 107,69(6) |
| I(21)  | - | Hg(2)  | - | I(13)  | 106,98(6) |
| I(22)  | - | Hg(2)  | - | I(23)  | 110,85(6) |
| I(21)  | - | Hg(2)  | - | I(23)  | 105,27(6) |
| I(13)  | - | Hg(2)  | - | I(23)  | 96,33(6)  |
| Hg(2)  | - | I(21)  | - | K(2)   | 123,21(7) |
| Hg(1)  | - | I(23)  | - | Hg(2)  | 83,36(5)  |
| O(12)  | - | K(1)   | - | O(14)  | 168,6(4)  |
| O(12)  | - | K(1)   | - | O(11)  | 61,9(4)   |
| N(11)  | - | K(1)   | - | N(12)  | 126,4(5)  |
| C(112) | - | N(11)  | - | C(113) | 113(2)    |
| C(112) | - | N(11)  | - | C(101) | 111(2)    |
| C(113) | - | N(11)  | - | C(101) | 114(2)    |
| C(104) | - | O(12)  | - | C(105) | 114(2)    |
| C(106) | - | N(12)  | - | C(116) | 108(2)    |
| C(108) | - | O(13)  | - | C(109) | 112(2)    |
| C(110) | - | O(14)  | - | C(111) | 118(2)    |
| C(115) | - | O(15)  | - | C(114) | 111,9(14) |
| O(22)  | - | K(2)   | - | O(21)  | 64,1(4)   |
| O(24)  | - | K(2)   | - | O(23)  | 60,2(4)   |
| N(21)  | - | K(2)   | - | N(22)  | 127,1(4)  |
| C(201) | - | N(21)  | - | C(213) | 112(2)    |
| C(201) | - | N(21)  | - | C(212) | 108(2)    |
| C(213) | - | N(21)  | - | C(212) | 114,6(14) |
| C(203) | - | O(21)  | - | C(202) | 114(2)    |
| C(205) | - | O(22)  | - | C(204) | 114(2)    |
| C(207) | - | N(22)  | - | C(216) | 112(2)    |
| C(207) | - | N(22)  | - | C(206) | 109(2)    |
| C(216) | - | N(22)  | - | C(206) | 112(2)    |
| C(209) | - | O(23)  | - | C(208) | 115(2)    |
| C(211) | - | O(24)  | - | C(210) | 113,7(14) |
| C(214) | - | O(25)  | - | C(215) | 113,1(13) |

Symmetriecode: #1: x-1, y, z



Tabelle 2.3-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  
 $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | U11     | U22     | U 33    | U23     | U13     | U12     |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Hg(1)  | 70(1)   | 70(1)   | 62(1)   | 20(1)   | 31(1)   | 18(1)   |
| I(11)  | 53(1)   | 52(1)   | 58(1)   | 12(1)   | 16(1)   | 2(1)    |
| I(12)  | 83(1)   | 64(1)   | 56(1)   | 15(1)   | 29(1)   | 14(1)   |
| I(13)  | 62(1)   | 48(1)   | 69(1)   | 14(1)   | 35(1)   | 1(1)    |
| Hg(2)  | 67(1)   | 76(1)   | 61(1)   | 20(1)   | 30(1)   | 16(1)   |
| I(21)  | 51(1)   | 59(1)   | 68(1)   | 8(1)    | 13(1)   | 3(1)    |
| I(22)  | 82(1)   | 76(1)   | 60(1)   | 23(1)   | 32(1)   | 16(1)   |
| I(23)  | 60(1)   | 54(1)   | 73(1)   | 12(1)   | 35(1)   | -4(1)   |
| K(1)   | 47(2)   | 42(1)   | 61(2)   | 7(1)    | 28(2)   | -1(1)   |
| N(11)  | 100(12) | 69(8)   | 69(8)   | 25(6)   | 33(8)   | -6(8)   |
| C(101) | 113(18) | 141(18) | 65(11)  | 21(12)  | 50(12)  | -34(15) |
| C(102) | 86(17)  | 172(23) | 58(10)  | 10(12)  | 43(11)  | -5(16)  |
| O(11)  | 64(9)   | 99(9)   | 76(7)   | 10(6)   | 28(6)   | 13(7)   |
| C(103) | 105(18) | 109(16) | 73(12)  | -2(11)  | 7(11)   | 66(14)  |
| C(104) | 154(22) | 57(11)  | 76(12)  | -16(9)  | 2(13)   | 35(13)  |
| O(12)  | 125(12) | 55(7)   | 96(9)   | 7(6)    | 23(8)   | 15(7)   |
| C(105) | 156(25) | 51(11)  | 180(24) | 55(13)  | 55(19)  | -1(13)  |
| C(106) | 198(38) | 71(18)  | 400(64) | 46(27)  | 165(41) | -9(20)  |
| N(12)  | 84(13)  | 84(11)  | 119(13) | 3(9)    | 47(11)  | -42(9)  |
| C(107) | 88(16)  | 127(17) | 97(14)  | 25(12)  | 66(13)  | -16(13) |
| C(108) | 165(29) | 132(21) | 122(18) | 44(16)  | 107(20) | 57(19)  |
| O(13)  | 81(10)  | 119(11) | 86(8)   | 1(7)    | 49(8)   | -21(8)  |
| C(109) | 255(43) | 98(20)  | 183(28) | -20(18) | 165(30) | 22(22)  |
| C(110) | 179(32) | 81(16)  | 228(33) | -22(18) | 146(28) | -11(17) |
| O(14)  | 137(12) | 48(6)   | 126(11) | 13(6)   | 80(10)  | 16(7)   |
| C(111) | 214(27) | 35(8)   | 94(15)  | 7(9)    | 26(16)  | 22(12)  |
| C(112) | 226(29) | 79(13)  | 95(15)  | 38(12)  | 19(17)  | -77(17) |
| C(113) | 118(18) | 103(15) | 78(12)  | 47(11)  | 26(12)  | 40(13)  |
| C(114) | 87(15)  | 110(15) | 65(11)  | 20(10)  | 3(10)   | 2(11)   |
| O(15)  | 68(8)   | 95(8)   | 65(7)   | 0(6)    | 27(6)   | -13(6)  |
| C(115) | 129(21) | 165(23) | 68(12)  | -34(13) | 37(13)  | -74(17) |
| C(116) | 100(19) | 202(26) | 89(15)  | -1(15)  | 31(14)  | -94(18) |
| K(2)   | 48(2)   | 43(1)   | 53(2)   | 6(1)    | 25(1)   | -2(1)   |
| N(21)  | 84(11)  | 61(7)   | 68(8)   | 17(6)   | 30(8)   | -12(7)  |
| C(201) | 110(18) | 103(15) | 101(14) | 9(11)   | 64(13)  | -44(13) |
| C(202) | 78(15)  | 97(14)  | 112(15) | -4(11)  | 62(12)  | -16(12) |
| O(21)  | 72(8)   | 78(7)   | 77(7)   | 2(5)    | 48(6)   | 5(6)    |
| C(203) | 131(19) | 91(14)  | 84(12)  | 19(10)  | 56(13)  | 39(13)  |
| C(204) | 174(22) | 51(9)   | 94(13)  | 5(8)    | 80(14)  | 31(11)  |
| O(22)  | 163(13) | 67(7)   | 82(8)   | 16(6)   | 56(9)   | 29(8)   |
| C(205) | 192(24) | 56(10)  | 77(12)  | 17(9)   | 44(14)  | 26(12)  |
| C(206) | 216(26) | 49(9)   | 102(14) | 31(9)   | 78(16)  | 18(12)  |
| N(22)  | 114(13) | 63(8)   | 65(8)   | 25(6)   | 48(9)   | 5(8)    |

|        |         |         |         |        |        |         |
|--------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|
| C(207) | 112(18) | 86(12)  | 99(14)  | 45(11) | 46(13) | 3(12)   |
| C(208) | 82(15)  | 91(12)  | 92(12)  | 22(10) | 60(11) | -17(11) |
| O(23)  | 70(9)   | 106(9)  | 80(7)   | 24(6)  | 40(7)  | 19(7)   |
| C(209) | 76(15)  | 131(18) | 82(12)  | 23(12) | 42(11) | 42(13)  |
| C(210) | 112(18) | 95(14)  | 62(10)  | -1(9)  | 34(11) | 43(12)  |
| O(24)  | 88(9)   | 57(6)   | 60(6)   | 4(5)   | 17(6)  | 20(6)   |
| C(211) | 146(20) | 48(9)   | 87(13)  | 2(8)   | 24(13) | 7(10)   |
| C(212) | 134(19) | 49(9)   | 104(14) | 28(9)  | 53(13) | 0(10)   |
| C(213) | 73(14)  | 94(12)  | 83(12)  | 0(9)   | 41(11) | -31(10) |
| C(214) | 100(15) | 61(10)  | 78(11)  | -8(8)  | 25(10) | -25(9)  |
| O(25)  | 60(7)   | 80(7)   | 60(6)   | 16(5)  | 19(5)  | 6(5)    |
| C(215) | 86(14)  | 82(11)  | 63(10)  | 23(8)  | 9(9)   | -6(9)   |
| C(216) | 117(18) | 78(12)  | 95(13)  | 41(10) | 22(13) | 36(11)  |

Tabelle 2.3-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | x/a      | y/b      | z/c      | U(eq) |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| H(10A) | 2819(18) | 3523(15) | 2976(14) | 80    |
| H(10B) | 3750(18) | 4346(15) | 3619(14) | 80    |
| H(10C) | 4459(17) | 3081(17) | 3924(13) | 80    |
| H(10D) | 4399(17) | 3621(17) | 4901(13) | 80    |
| H(10E) | 4532(18) | 2142(15) | 5350(14) | 80    |
| H(10F) | 4354(18) | 1548(15) | 4292(14) | 80    |
| H(10G) | 2646(20) | 903(12)  | 4053(14) | 80    |
| H(10H) | 3621(20) | 665(12)  | 4962(14) | 80    |
| H(10I) | 1531(22) | 588(14)  | 4685(21) | 80    |
| H(10J) | 2288(22) | 585(14)  | 5805(21) | 80    |
| H(10K) | 1685(29) | 1557(18) | 6371(33) | 80    |
| H(10L) | 693(29)  | 974(18)  | 5440(33) | 80    |
| H(10M) | -183(17) | 2416(15) | 6066(15) | 80    |
| H(10N) | 1038(17) | 2611(15) | 6870(15) | 80    |
| H(10O) | 51(23)   | 3759(17) | 5636(18) | 80    |
| H(10P) | 204(23)  | 3916(17) | 6749(18) | 80    |
| H(10Q) | 958(30)  | 5205(17) | 6266(23) | 80    |
| H(10R) | 1539(30) | 5315(17) | 7432(23) | 80    |
| H(11A) | 3020(25) | 5496(17) | 7518(25) | 80    |
| H(11B) | 2305(25) | 6104(17) | 6850(25) | 80    |
| H(11C) | 3061(22) | 6292(11) | 5807(16) | 80    |
| H(11D) | 1911(22) | 5719(11) | 5114(16) | 80    |
| H(11E) | 3856(23) | 5238(13) | 5127(16) | 80    |
| H(11F) | 2981(23) | 5631(13) | 4298(16) | 80    |

|        |          |           |           |    |
|--------|----------|-----------|-----------|----|
| H(11G) | 1056(17) | 4679(13)  | 3742(14)  | 80 |
| H(11H) | 1367(17) | 4466(13)  | 2842(14)  | 80 |
| H(11I) | 110(16)  | 3299(14)  | 2510(13)  | 80 |
| H(11J) | 1225(16) | 2895(14)  | 2853(13)  | 80 |
| H(11K) | 824(20)  | 1821(17)  | 3563(14)  | 80 |
| H(11L) | -370(20) | 2042(17)  | 2997(14)  | 80 |
| H(11M) | -585(19) | 2311(19)  | 4436(15)  | 80 |
| H(11N) | -236(19) | 1340(19)  | 4245(15)  | 80 |
| H(20A) | 3165(18) | 3076(14)  | 8077(15)  | 80 |
| H(20B) | 4350(18) | 3564(14)  | 8799(15)  | 80 |
| H(20C) | 4486(16) | 2138(13)  | 8076(16)  | 80 |
| H(20D) | 4831(16) | 2187(13)  | 9218(16)  | 80 |
| H(20E) | 4309(18) | 579(13)   | 8776(15)  | 80 |
| H(20F) | 3885(18) | 504(13)   | 7621(15)  | 80 |
| H(20G) | 2190(19) | -121(11)  | 7301(14)  | 80 |
| H(20H) | 3069(19) | -708(11)  | 7863(14)  | 80 |
| H(20I) | 3691(21) | -353(12)  | 9697(14)  | 80 |
| H(20J) | 2734(21) | -1154(12) | 9058(14)  | 80 |
| H(20K) | 2908(22) | -735(11)  | 10636(15) | 80 |
| H(20L) | 1778(22) | -534(11)  | 9885(15)  | 80 |
| H(20M) | 1862(18) | 128(13)   | 11374(15) | 80 |
| H(20N) | 2536(18) | 1081(13)  | 12032(15) | 80 |
| H(20O) | 697(16)  | 817(12)   | 10208(14) | 80 |
| H(20P) | 721(16)  | 1186(12)  | 11269(14) | 80 |
| H(20Q) | 124(16)  | 2641(15)  | 10811(14) | 80 |
| H(20R) | 96(16)   | 2243(15)  | 9749(14)  | 80 |
| H(21A) | 469(17)  | 3842(13)  | 10243(13) | 80 |
| H(21B) | 1533(17) | 3765(13)  | 11181(13) | 80 |
| H(21C) | 2729(19) | 4411(11)  | 10698(15) | 80 |
| H(21D) | 1703(19) | 4629(11)  | 9819(15)  | 80 |
| H(21E) | 3186(17) | 4603(11)  | 9459(15)  | 80 |
| H(21F) | 2221(17) | 3864(11)  | 8649(15)  | 80 |
| H(21G) | 5092(15) | 3296(13)  | 10432(13) | 80 |
| H(21H) | 4657(15) | 4204(13)  | 10740(13) | 80 |
| H(21I) | 5013(16) | 3450(10)  | 11957(13) | 80 |
| H(21J) | 3741(16) | 3428(10)  | 11399(13) | 80 |
| H(21K) | 3777(15) | 2150(11)  | 12120(12) | 80 |
| H(21L) | 5004(15) | 2012(11)  | 12424(12) | 80 |
| H(21M) | 4138(17) | 630(12)   | 12091(15) | 80 |
| H(21N) | 4394(17) | 628(12)   | 11177(15) | 80 |

---

## 2.4 [C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

### 2.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Einkristalle der Titelverbindung wurden durch Verdunstung äquimolarer Lösungen ( $c = 0,008 \text{ mol/l}$ ) von Quecksilber(II)-bromid und Cryptand[2.2.1] in Methanol erhalten.

Die undurchsichtigen, farblosen Kristalle mit glatter, glänzender und teilweise körniger Oberfläche wurden nach 27 Tagen erhalten.

### 2.4.2 Diffraktometermessung

Die Messung des ausgewählten Einkristalls erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71,069 \text{ pm}$ , Graphitmonochromator). Der Kristall hatte die ungefähren Kantenlängen 0,45 mm, 0,30 mm und 0,25 mm. Im Verlaufe der Messung verfärbte sich der Kristall schwarz.

Anhand von 25 Koordinatenpaaren der Drehkristallaufnahme wurde eine triklone Elementarzelle und eine Orientierungsmatrix bestimmt. Die Berechnung der Zellkonstanten erfolgte durch kleinste Fehlerquadrat-Anpassung an die  $2\theta$ -Werte der ausgewählten Reflexe. Die anschließende Messung erfolgte im hkl-Bereich von  $-7 \leq h \leq 7$ ,  $-21 \leq k \leq 19$ ,  $0 \leq l \leq 25$  im  $\omega$ - $2\theta$ -Scan von 3 bis 55 °. Insgesamt wurden 4341 Reflexe gemessen. Diese wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Hilfe des Programms XDISK unterzogen.

### 2.4.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion verblieben für die Auswertung 3888 Reflexe, deren Zahl sich durch die Bedingung  $F_o \geq 4 \sigma F_o$  auf 3838 verringerte.

Die Verbindung kristallisiert triklin mit den Gitterparametern  $a = 6,750(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 20,403(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,311(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 110,94(4)^\circ$ ,  $\beta = 97,10(4)^\circ$ ,  $\gamma = 91,96(4)^\circ$ . Das Volumen dieser Verbindung beträgt  $2965(2) \text{ \AA}^3$ . Die Zahl der Formeleinheiten beträgt zwei mit 62 Nichtwasserstoffatomen in der Elementarzelle.

Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe P-1 mit Hilfe direkter Methoden. Das Auffinden fehlender Atompositionen und die Verfeinerung erfolgte mit Differenz-Fourier-Synthesen. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden dem Strukturmodell nach weitgehender isotroper Verfeinerung unter Annahme von  $sp^3$ -Hybridisierung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome mit konstanten Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$  hinzugefügt. Im Anschluß wurde eine Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programms DIFABS durchgeführt, wodurch sich der R-Wert verbesserte und die Restelektronendichte geringfügig abnahm. Im weiteren wurden die Schweratome anisotrop verfeinert. Der Ligand wurde nur isotrop verfeinert, da nahezu alle Kohlenstoff- und Sauerstoffatome nicht positiv definiert waren.

Nach der Selektion einiger hkl-Werte betrug die Restelektronendichte am Ende der Verfeinerung  $1,526 \text{ e/\AA}^3$ . Der R-Wert konvergierte für 3838 Reflexe bei 0,738, der wR2-Wert bei 0,1724.

Angaben zu den Kristalldaten und zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 2.4-1 enthalten, in den Tabellen 2.4-2 bis 2.4-6 sind Atompositionen, Bindungslängen, Bindungswinkel sowie anisotrope Temperaturfaktoren enthalten.

#### 2.4.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

Die Verbindung  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$  besteht aus unkomplexierten Kationen und dimerisierten Anionen  $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ . Als unkomplexiertes Kation liegt der Ligand Cryptand[2.2.1] in protonierter Form vor, obwohl sich Kalium(1+) und Quecksilber(2+) in ihren Ionenradien gleichen und der Ligand Cryptand[2.2.1] in komplexierter Form mit Natrium und Kalium vorkommt<sup>[54]</sup>.

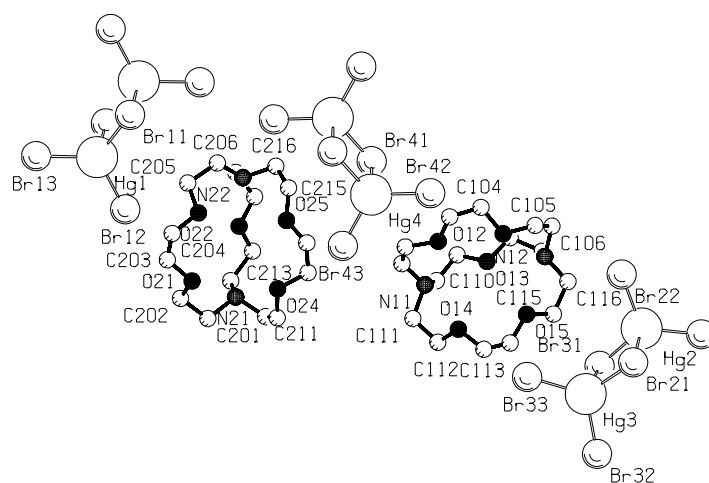


Abb. 2.4-1: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Verbindung  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$

Die Bindungsabstände in der Titelverbindung liegen für die C-C-Bindungen zwischen 1,160(9) Å und 1,530(6) Å, ihr Mittelwert beträgt 1,419(7) Å. Die C-N-Bindungen liegen zwischen 1,340(6) und 1,540(5) Å mit einem Mittelwert von 1,398(6) Å. Die C-O-Bindungen liegen zwischen 1,270(7) Å und 1,44(7) Å mit einem Mittelwert von 1,398(6) Å.

Die genannten Bindungslängen und Abweichungen sind denen in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (3), sehr ähnlich. Gleiches gilt auch für die Bindungswinkel.

Im Anion  $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$  ist das Quecksilber jeweils von vier Bromatomen verzerrt tetraedrisch umgeben; die beiden Quecksilberatome sind über zwei Bromatome

miteinander verbrückt. Die Brückenbindungen Hg1-Br11 und Hg1-Br11' sind mit 2,593(5) Å und 2,897(5) Å unterschiedlich lang.

Auch die Brückenbindungen von Hg3-Br21 und Hg3-Br31 mit 2,535(6) Å und 3,087(5) Å ergeben eine unsymetrische Brücke.

Die Bindungslängen der endständigen Bromatome zu den jeweiligen Quecksilberatomen reichen von 2,502(5) Å bis 2,550(5) Å.

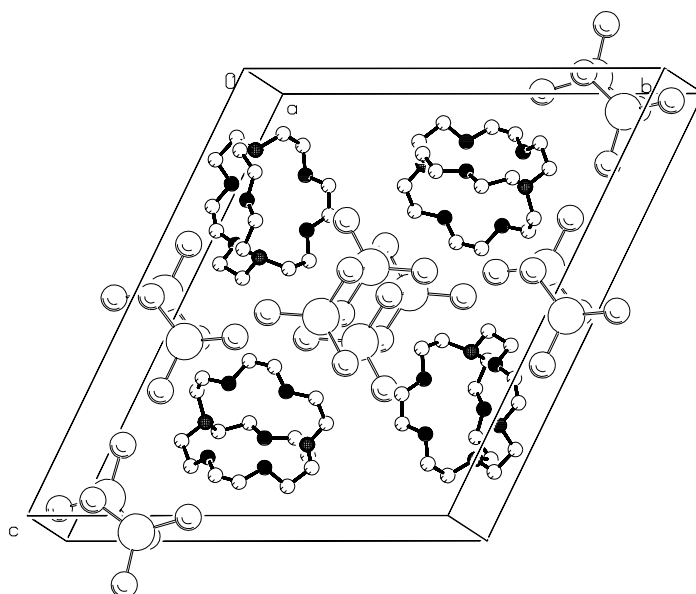


Abb. 2.4-2: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$

Tabelle 2.4-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$ 

|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Br}_{12}\text{Hg}_4\text{N}_4\text{O}_{10}$  |
| Molmasse [g/mol]                                    | 2430,18   |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 2   |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,45 x 0,30 x 0,25  |
| Gitterkonstanten [pm], [°]                          | a = 6,750(3), b = 20,403(10),<br>c = 23,311(11),<br>$\alpha = 110,94(4)$ , $\beta = 97,10(4)$ , $\gamma = 91,96(4)$ |
| systematische Auslöschungen                         | keine   |
| Kristallsystem                                      | triklin   |
| Raumgruppe  | P-1   |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]     | 2,722   |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 2965(2)   |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)  |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 18,458  |
| F(000)  | 2216  |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>  |
| Meßbereich  | $3 \leq 2\theta \leq 55$  |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 4341  |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 3888  |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 3838  |
| Korrekturen   | Lorentz-, Polarisations- und<br>Absorptionskorrektur (DIFABS)   |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop  |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000   |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 1,526   |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 335   |
| Gütefaktor R,                                       | 0,738   |
| wR2   | 0,1724  |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,000 \cdot P)^2 + 386,13 \cdot P]$   |



Tabelle 2.4-2: Atompositionen in  $[10^4]$  und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in  $[10^3 \times \text{\AA}^2]$  von  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$

| Atom   | x/a       | y/b      | z/c      | U(eq)   |
|--------|-----------|----------|----------|---------|
| Hg(1)  | 11226(3)  | 9335(1)  | 4390(1)  | 54(1)   |
| Hg(2)  | 12066(3)  | 1437(1)  | -523(1)  | 63(1)   |
| Hg(4)  | 11362(3)  | 5141(1)  | 4370(1)  | 59(1)   |
| Hg(3)  | 8910(3)   | 2917(1)  | 431(1)   | 69(1)   |
| Br(11) | 12801(6)  | 10456(2) | 5310(2)  | 58(1)   |
| Br(12) | 10621(7)  | 9413(2)  | 3325(2)  | 57(1)   |
| Br(13) | 11574(7)  | 8146(2)  | 4473(2)  | 68(1)   |
| Br(21) | 7902(8)   | 1635(3)  | -232(3)  | 104(2)  |
| Br(22) | 11175(8)  | 1318(3)  | -1644(2) | 79(2)   |
| Br(23) | 12789(8)  | 339(2)   | -319(2)  | 68(1)   |
| Br(31) | 13334(6)  | 2677(2)  | 275(2)   | 55(1)   |
| Br(32) | 9077(8)   | 3214(3)  | 1596(2)  | 67(1)   |
| Br(33) | 9110(7)   | 3958(3)  | 87(3)    | 74(2)   |
| Br(41) | 12713(6)  | 4821(2)  | 5333(2)  | 50(1)   |
| Br(42) | 12051(8)  | 6379(3)  | 4423(3)  | 77(2)   |
| Br(43) | 10774(7)  | 4097(3)  | 3357(2)  | 66(1)   |
| N(11)  | 3494(54)  | 4953(19) | 1954(17) | 61(10)  |
| C(101) | 3926(87)  | 4696(30) | 2406(26) | 98(18)  |
| C(102) | 5667(110) | 5017(38) | 2870(35) | 149(28) |
| O(11)  | 6097(69)  | 5749(26) | 2995(23) | 131(16) |
| C(103) | 6759(104) | 6232(34) | 3512(32) | 125(24) |
| C(104) | 6550(89)  | 6924(29) | 3659(27) | 98(18)  |
| O(12)  | 6633(51)  | 7144(18) | 3147(16) | 85(10)  |
| C(105) | 6468(85)  | 7847(29) | 3275(28) | 99(18)  |
| C(106) | 4605(75)  | 8063(26) | 3096(23) | 77(15)  |
| N(12)  | 3739(56)  | 7604(19) | 2445(17) | 65(11)  |
| C(107) | 1534(79)  | 7457(28) | 2363(26) | 91(17)  |
| C(108) | 917(87)   | 6895(27) | 2586(26) | 96(18)  |
| O(13)  | 1640(40)  | 6271(14) | 2207(12) | 52(7)   |
| C(109) | 642(72)   | 5669(23) | 2265(22) | 70(14)  |
| C(110) | 1290(76)  | 5078(27) | 1839(24) | 85(16)  |
| C(111) | 4389(76)  | 4476(25) | 1391(22) | 76(15)  |
| C(112) | 4734(81)  | 4795(27) | 951(25)  | 86(16)  |
| O(14)  | 6031(57)  | 5398(20) | 1299(18) | 98(12)  |
| C(113) | 6566(135) | 5772(44) | 946(40)  | 176(35) |
| C(114) | 6896(123) | 6372(41) | 1080(39) | 163(32) |
| O(15)  | 5909(51)  | 6881(18) | 1534(16) | 82(10)  |
| C(115) | 4622(82)  | 7342(27) | 1415(25) | 88(17)  |
| C(116) | 4302(97)  | 7889(32) | 2000(27) | 112(21) |
| N(21)  | 2039(51)  | 965(17)  | 1706(16) | 54(9)   |
| C(201) | 2858(76)  | 276(25)  | 1379(23) | 78(15)  |
| C(202) | 3548(75)  | -56(25)  | 1837(22) | 76(15)  |
| O(21)  | 5054(49)  | 418(16)  | 2291(15) | 75(9)   |

|        |           |          |          |         |
|--------|-----------|----------|----------|---------|
| C(203) | 5667(117) | 145(39)  | 2762(35) | 142(27) |
| C(204) | 5984(114) | 487(37)  | 3288(34) | 137(26) |
| O(22)  | 5501(46)  | 1158(16) | 3626(14) | 70(9)   |
| C(205) | 4489(58)  | 1134(19) | 4116(17) | 43(10)  |
| C(206) | 4129(65)  | 1878(21) | 4454(19) | 57(12)  |
| N(22)  | 2955(49)  | 2187(17) | 4059(15) | 51(9)   |
| C(207) | 861(74)   | 1957(27) | 3987(23) | 81(15)  |
| C(208) | -254(61)  | 2057(20) | 3418(17) | 46(10)  |
| O(23)  | 445(39)   | 1536(13) | 2921(12) | 51(7)   |
| C(209) | -608(66)  | 1527(22) | 2349(19) | 58(12)  |
| C(210) | -119(77)  | 866(27)  | 1835(25) | 86(16)  |
| C(211) | 2253(71)  | 1411(25) | 1332(22) | 72(14)  |
| C(212) | 4325(79)  | 1764(28) | 1479(25) | 90(17)  |
| O(24)  | 5124(45)  | 2068(16) | 2098(14) | 68(9)   |
| C(213) | 4709(84)  | 2790(27) | 2354(24) | 89(17)  |
| C(214) | 5369(71)  | 3062(24) | 2979(22) | 66(13)  |
| O(25)  | 4607(47)  | 2798(16) | 3356(15) | 73(9)   |
| C(215) | 5058(63)  | 3148(22) | 4015(19) | 54(12)  |
| C(216) | 3315(74)  | 2970(24) | 4290(23) | 76(15)  |

---

Tabelle 2.4-3: Bindungslängen in [C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]<sub>2</sub> in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2   | Abstand  | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand |
|--------|---|----------|----------|--------|---|--------|---------|
| Hg(1)  | - | Br(13)   | 2,518(5) | O(13)  | - | C(109) | 1,44(5) |
| Hg(1)  | - | Br(12)   | 2,529(5) | C(109) | - | C(110) | 1,39(6) |
| Hg(1)  | - | Br(11)   | 2,593(5) | C(111) | - | C(112) | 1,43(6) |
| Hg(1)  | - | Br(11)#1 | 2,897(5) | C(112) | - | O(14)  | 1,40(5) |
| Hg(2)  | - | Br(23)   | 2,502(5) | O(14)  | - | C(113) | 1,38(8) |
| Hg(2)  | - | Br(22)   | 2,530(5) | C(113) | - | C(114) | 1,16(9) |
| Hg(2)  | - | Br(31)   | 2,586(5) | C(114) | - | O(15)  | 1,44(7) |
| Hg(2)  | - | Br(21)   | 2,979(6) | O(15)  | - | C(115) | 1,38(5) |
| Hg(4)  | - | Br(42)   | 2,509(5) | C(115) | - | C(116) | 1,47(7) |
| Hg(4)  | - | Br(43)   | 2,528(5) | N(21)  | - | C(211) | 1,48(5) |
| Hg(4)  | - | Br(41)   | 2,622(5) | N(21)  | - | C(201) | 1,50(5) |
| Hg(4)  | - | Br(41)#2 | 2,915(5) | N(21)  | - | C(210) | 1,54(6) |
| Hg(3)  | - | Br(33)   | 2,529(6) | C(201) | - | C(202) | 1,49(6) |
| Hg(3)  | - | Br(21)   | 2,535(6) | C(202) | - | O(21)  | 1,42(5) |
| Hg(3)  | - | Br(32)   | 2,550(5) | O(21)  | - | C(203) | 1,42(7) |
| Hg(3)  | - | Br(31)   | 3,087(5) | C(203) | - | C(204) | 1,16(8) |
| Br(11) | - | Hg(1)#1  | 2,897(5) | C(204) | - | O(22)  | 1,39(7) |
| Br(41) | - | Hg(4)#2  | 2,915(5) | O(22)  | - | C(205) | 1,42(4) |
| N(11)  | - | C(101)   | 1,34(6)  | C(205) | - | C(206) | 1,48(5) |
| N(11)  | - | C(110)   | 1,53(6)  | C(206) | - | N(22)  | 1,46(5) |
| N(11)  | - | C(111)   | 1,54(5)  | N(22)  | - | C(207) | 1,44(5) |
| C(101) | - | C(102)   | 1,45(8)  | N(22)  | - | C(216) | 1,49(5) |
| C(102) | - | O(11)    | 1,43(7)  | C(207) | - | C(208) | 1,53(6) |
| O(11)  | - | C(103)   | 1,27(7)  | C(208) | - | O(23)  | 1,41(4) |
| C(103) | - | C(104)   | 1,35(7)  | O(23)  | - | C(209) | 1,43(5) |
| C(104) | - | O(12)    | 1,42(6)  | C(209) | - | C(210) | 1,53(6) |
| O(12)  | - | C(105)   | 1,37(6)  | C(211) | - | C(212) | 1,49(6) |
| C(105) | - | C(106)   | 1,41(6)  | C(212) | - | O(24)  | 1,38(5) |
| C(106) | - | N(12)    | 1,50(5)  | O(24)  | - | C(213) | 1,43(5) |
| N(12)  | - | C(116)   | 1,44(6)  | C(213) | - | C(214) | 1,37(6) |
| N(12)  | - | C(107)   | 1,48(6)  | C(214) | - | O(25)  | 1,33(5) |
| C(107) | - | C(108)   | 1,49(6)  | O(25)  | - | C(215) | 1,43(5) |
| C(108) | - | O(13)    | 1,41(5)  | C(215) | - | C(216) | 1,50(6) |

Symmetriecode: #1: -x+2,-y+2,-z+1  
#2: -x+2,-y+1,-z+1

Tabelle 2.4-4: Bindungswinkel in  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$  in  $^\circ$ 

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3   | Winkel    |
|--------|---|--------|---|----------|-----------|
| Br(13) | - | Hg(1)  | - | Br(12)   | 118,9(2)  |
| Br(13) | - | Hg(1)  | - | Br(11)   | 119,3(2)  |
| Br(12) | - | Hg(1)  | - | Br(11)   | 117,5(2)  |
| Br(13) | - | Hg(1)  | - | Br(11)#1 | 99,0(2)   |
| Br(12) | - | Hg(1)  | - | Br(11)#1 | 97,8(2)   |
| Br(11) | - | Hg(1)  | - | Br(11)#1 | 93,74(14) |
| Br(23) | - | Hg(2)  | - | Br(22)   | 117,2(2)  |
| Br(23) | - | Hg(2)  | - | Br(31)   | 122,2(2)  |
| Br(22) | - | Hg(2)  | - | Br(31)   | 117,2(2)  |
| Br(23) | - | Hg(2)  | - | Br(21)   | 102,2(2)  |
| Br(22) | - | Hg(2)  | - | Br(21)   | 94,7(2)   |
| Br(31) | - | Hg(2)  | - | Br(21)   | 91,5(2)   |
| Br(42) | - | Hg(4)  | - | Br(43)   | 122,6(2)  |
| Br(42) | - | Hg(4)  | - | Br(41)   | 118,7(2)  |
| Br(43) | - | Hg(4)  | - | Br(41)   | 113,8(2)  |
| Br(42) | - | Hg(4)  | - | Br(41)#2 | 101,0(2)  |
| Br(43) | - | Hg(4)  | - | Br(41)#2 | 98,4(2)   |
| Br(41) | - | Hg(4)  | - | Br(41)#2 | 92,16(13) |
| Br(33) | - | Hg(3)  | - | Br(21)   | 128,2(2)  |
| Br(33) | - | Hg(3)  | - | Br(32)   | 115,9(2)  |
| Br(21) | - | Hg(3)  | - | Br(32)   | 114,8(2)  |
| Br(33) | - | Hg(3)  | - | Br(31)   | 90,9(2)   |
| Br(21) | - | Hg(3)  | - | Br(31)   | 90,0(2)   |
| Br(32) | - | Hg(3)  | - | Br(31)   | 100,6(2)  |
| Hg(1)  | - | Br(11) | - | Hg(1)#1  | 86,27(14) |
| Hg(3)  | - | Br(21) | - | Hg(2)    | 90,4(2)   |
| Hg(2)  | - | Br(31) | - | Hg(3)    | 87,11(14) |
| Hg(4)  | - | Br(41) | - | Hg(4)#2  | 87,84(13) |
| C(101) | - | N(11)  | - | C(110)   | 114(4)    |
| C(101) | - | N(11)  | - | C(111)   | 107(4)    |
| C(110) | - | N(11)  | - | C(111)   | 116(4)    |
| C(103) | - | O(11)  | - | C(102)   | 128(6)    |
| C(105) | - | O(12)  | - | C(104)   | 115(4)    |
| C(116) | - | N(12)  | - | C(107)   | 111(4)    |
| C(116) | - | N(12)  | - | C(106)   | 112(4)    |
| C(107) | - | N(12)  | - | C(106)   | 113(4)    |
| C(108) | - | O(13)  | - | C(109)   | 110(4)    |
| C(113) | - | O(14)  | - | C(112)   | 113(5)    |
| C(115) | - | O(15)  | - | C(114)   | 125(5)    |
| C(211) | - | N(21)  | - | C(201)   | 107(3)    |
| C(211) | - | N(21)  | - | C(210)   | 114(4)    |
| C(201) | - | N(21)  | - | C(210)   | 112(4)    |
| C(203) | - | O(21)  | - | C(202)   | 110(4)    |

|        |   |       |   |        |        |
|--------|---|-------|---|--------|--------|
| C(204) | - | O(22) | - | C(205) | 109(4) |
| C(207) | - | N(22) | - | C(206) | 110(3) |
| C(207) | - | N(22) | - | C(216) | 112(4) |
| C(206) | - | N(22) | - | C(216) | 113(3) |
| C(208) | - | O(23) | - | C(209) | 109(3) |
| C(212) | - | O(24) | - | C(213) | 111(4) |
| C(214) | - | O(25) | - | C(215) | 120(4) |

Symmetriecode:    #1: -x+2,-y+2,-z+1  
                       #2: -x+2,-y+1,-z+1

Tabelle 2.4-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  
 $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$

| Atom   | U11   | U22    | U33    | U23    | U13    | U12    |
|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Hg(1)  | 66(1) | 50(1)  | 52(1)  | 21(1)  | 14(1)  | 12(1)  |
| Hg(2)  | 76(2) | 59(1)  | 56(1)  | 21(1)  | 12(1)  | 14(1)  |
| Hg(4)  | 72(1) | 51(1)  | 57(1)  | 24(1)  | 15(1)  | -5(1)  |
| Hg(3)  | 84(2) | 58(1)  | 56(1)  | 12(1)  | 4(1)   | 13(1)  |
| Br(11) | 31(3) | 62(3)  | 68(3)  | 7(2)   | 14(2)  | -3(2)  |
| Br(12) | 57(3) | 73(3)  | 49(3)  | 31(2)  | 12(2)  | 9(2)   |
| Br(13) | 62(3) | 54(3)  | 84(4)  | 31(3)  | -17(3) | 0(2)   |
| Br(21) | 53(4) | 67(4)  | 145(6) | -20(4) | 29(4)  | -11(3) |
| Br(22) | 78(4) | 105(4) | 56(3)  | 37(3)  | 0(3)   | -16(3) |
| Br(23) | 71(4) | 61(3)  | 68(3)  | 22(3)  | -2(3)  | 15(3)  |
| Br(31) | 38(3) | 57(3)  | 62(3)  | 14(2)  | 0(2)   | 8(2)   |
| Br(32) | 65(3) | 76(3)  | 56(3)  | 23(3)  | 3(3)   | -5(3)  |
| Br(33) | 56(3) | 74(3)  | 95(4)  | 37(3)  | 3(3)   | 12(3)  |
| Br(41) | 37(3) | 67(3)  | 58(3)  | 36(2)  | 9(2)   | 12(2)  |
| Br(42) | 66(3) | 64(3)  | 106(4) | 53(3)  | -30(3) | -26(3) |
| Br(43) | 59(3) | 71(3)  | 58(3)  | 12(2)  | 13(3)  | 3(3)   |

Tabelle 2.4-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$

| Atom   | x/a       | y/b      | z/c      | U(eq) |
|--------|-----------|----------|----------|-------|
| H(11)  | 4195(54)  | 5382(19) | 2085(17) | 80    |
| H(10A) | 4101(87)  | 4199(30) | 2211(26) | 80    |
| H(10B) | 2768(87)  | 4731(30) | 2621(26) | 80    |
| H(10C) | 5455(110) | 4957(38) | 3253(35) | 80    |
| H(10D) | 6824(110) | 4770(38) | 2730(35) | 80    |
| H(10E) | 8188(104) | 6190(34) | 3581(32) | 80    |
| H(10F) | 6195(104) | 6103(34) | 3824(32) | 80    |
| H(10G) | 7603(89)  | 7191(29) | 3993(27) | 80    |
| H(10H) | 5276(89)  | 7029(29) | 3809(27) | 80    |
| H(10I) | 7462(85)  | 8010(29) | 3078(28) | 80    |
| H(10J) | 6827(85)  | 8091(29) | 3719(28) | 80    |
| H(10K) | 4779(75)  | 8548(26) | 3123(23) | 80    |
| H(10L) | 3683(75)  | 8041(26) | 3377(23) | 80    |
| H(12)  | 4280(56)  | 7184(19) | 2364(17) | 80    |
| H(10M) | 1007(79)  | 7318(28) | 1926(26) | 80    |
| H(10N) | 949(79)   | 7886(28) | 2586(26) | 80    |
| H(10O) | 1487(87)  | 7011(27) | 3017(26) | 80    |
| H(10P) | -531(87)  | 6839(27) | 2552(26) | 80    |
| H(10Q) | 980(72)   | 5672(23) | 2682(22) | 80    |
| H(10R) | -799(72)  | 5674(23) | 2178(22) | 80    |
| H(11A) | 1021(76)  | 5111(27) | 1432(24) | 80    |
| H(11B) | 488(76)   | 4668(27) | 1826(24) | 80    |
| H(11C) | 5650(76)  | 4334(25) | 1537(22) | 80    |
| H(11D) | 3489(76)  | 4054(25) | 1180(22) | 80    |
| H(11E) | 5352(81)  | 4479(27) | 616(25)  | 80    |
| H(11F) | 3489(81)  | 4922(27) | 779(25)  | 80    |
| H(11G) | 7755(135) | 5569(44) | 786(40)  | 80    |
| H(11H) | 5518(135) | 5634(44) | 590(40)  | 80    |
| H(11I) | 6634(123) | 6467(41) | 700(39)  | 80    |
| H(11J) | 8325(123) | 6477(41) | 1222(39) | 80    |
| H(11K) | 3350(82)  | 7088(27) | 1193(25) | 80    |
| H(11L) | 5184(82)  | 7558(27) | 1155(25) | 80    |
| H(11M) | 5523(97)  | 8197(32) | 2179(27) | 80    |
| H(11N) | 3259(97)  | 8171(32) | 1914(27) | 80    |
| H(21)  | 2830(51)  | 1178(17) | 2079(16) | 80    |
| H(20A) | 1828(76)  | -36(25)  | 1062(23) | 80    |
| H(20B) | 3971(76)  | 354(25)  | 1178(23) | 80    |
| H(20C) | 2434(75)  | -146(25) | 2032(22) | 80    |
| H(20D) | 4087(75)  | -500(25) | 1630(22) | 80    |
| H(20E) | 4650(117) | -225(39) | 2716(35) | 80    |
| H(20F) | 6879(117) | -84(39)  | 2657(35) | 80    |
| H(20G) | 7427(114) | 508(37)  | 3391(34) | 80    |
| H(20H) | 5438(114) | 193(37)  | 3488(34) | 80    |

|        |           |           |           |    |
|--------|-----------|-----------|-----------|----|
| H(20I) | 5311(58)  | 949(19)   | 4386(17)  | 80 |
| H(20J) | 3234(58)  | 841(19)   | 3955(17)  | 80 |
| H(20K) | 3428(65)  | 1902(21)  | 4799(19)  | 80 |
| H(20L) | 5408(65)  | 2153(21)  | 4622(19)  | 80 |
| H(22)  | 3348(49)  | 2013(17)  | 3677(15)  | 80 |
| H(20M) | 296(74)   | 2229(27)  | 4354(23)  | 80 |
| H(20N) | 718(74)   | 1465(27)  | 3938(23)  | 80 |
| H(20O) | -1692(61) | 1984(20)  | 3397(17)  | 80 |
| H(20P) | 75(61)    | 2525(20)  | 3419(17)  | 80 |
| H(20Q) | -190(66)  | 1945(22)  | 2272(19)  | 80 |
| H(20R) | -2039(66) | 1518(22)  | 2362(19)  | 80 |
| H(21A) | -1056(77) | 776(27)   | 1459(25)  | 80 |
| H(21B) | -248(77)  | 463(27)   | 1960(25)  | 80 |
| H(21C) | 1292(71)  | 1765(25)  | 1420(22)  | 80 |
| H(21D) | 1974(71)  | 1122(25)  | 893(22)   | 80 |
| H(21E) | 5208(79)  | 1419(28)  | 1272(25)  | 80 |
| H(21F) | 4332(79)  | 2127(28)  | 1301(25)  | 80 |
| H(21G) | 5371(84)  | 3058(27)  | 2151(24)  | 80 |
| H(21H) | 3278(84)  | 2826(27)  | 2279(24)  | 80 |
| H(21I) | 7154(566) | 4452(203) | 4267(180) | 80 |
| H(21J) | 5861(550) | 4743(197) | 4949(187) | 80 |
| H(21K) | 5253(63)  | 3653(22)  | 4122(19)  | 80 |
| H(21L) | 6273(63)  | 2989(22)  | 4173(19)  | 80 |
| H(21M) | 3610(74)  | 3159(24)  | 4740(23)  | 80 |
| H(21N) | 2133(74)  | 3173(24)  | 4167(23)  | 80 |

---

### 3. Komplexverbindungen der Kronenether Benzo-[15]Krone-5 ( $C_{14}H_0O_5$ ) und Benzo-[18]Krone-6 ( $C_{16}H_{24}O_6$ )

#### 3.1 $[K(C_{14}H_{20}O_5)_2]_2[Hg_2I_6]$

##### 3.1.1 Darstellung von $[K(C_{14}H_{20}O_5)_2]_2[Hg_2I_6]$

In einem Reagenzglas wurde eine wäßrige Lösung von Kaliumtetraiodomercurat ( $c = 0,0017 \text{ mol/l}$ ) mit einer Lösung des Kronenethers Benzo-[15]Krone-5 in Methanol der gleichen Konzentration überschichtet. Nach 21 Tagen waren Kristalle meßbarer Größe entstanden.

Diese waren farblos, durchsichtig und hatten glatte Kanten sowie glatte und glänzende Flächen.

Die Verbindung wurde durch CHN-Analyse und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % |
|---------------|--------|--------|
| theoretisch   | 28,11  | 3,37   |
| experimentell | 29,17  | 3,45   |

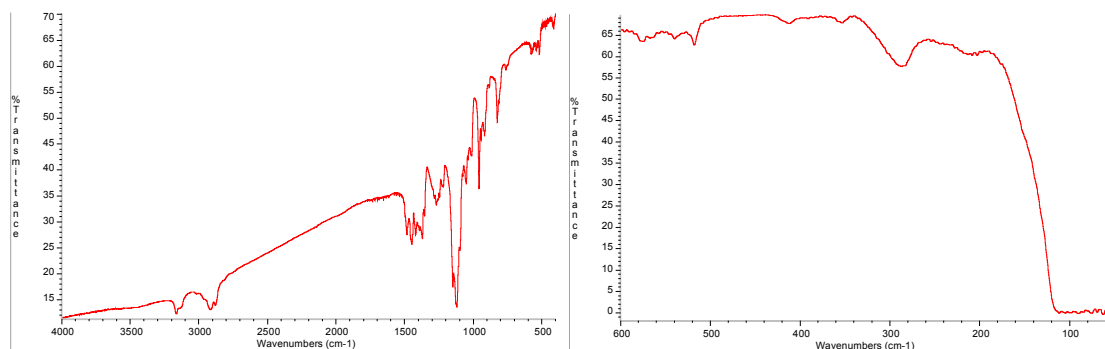


Abb. 3.1-1: IR-Spektrum von  $[K(C_{14}H_{20}O_5)_2]_2[Hg_2I_6]$



### 3.1.2. Diffraktometermessung

Ein geeigneter Einkristall mit den Kantenlängen 0,3 x 0,2 x 0,1 mm wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> vermessen. Aus 25 ausgewählten Reflexen der Drehkristallaufnahme konnte eine monokline Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 12,363(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 20,88(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,357(14) \text{ \AA}$  und  $\beta = 109,61(7)^\circ$  bestimmt werden.

Die Messung erfolgte im hkl-Bereich von  $-14 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 24$ ,  $0 \leq l \leq 18$  im  $2\theta$ -Bereich von 0 bis  $55^\circ$ . Es wurden 3715 Reflexe gemessen, die der Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationskorrektur) mit dem Programm XDISK unterzogen wurden.

### 3.1.3. Auswertung der Meßdaten

Die Kristalldaten sind in der Tabelle 3.1-1 zusammengefaßt. Anhand der systematischen Auslöschungen  $h0l$ ,  $00l$  und  $0k0$  kam für die Strukturbestimmung die Raumgruppe  $P2_1/c$  in Betracht. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden<sup>[56]</sup>. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden dem Strukturmodell unter Annahme von  $sp^3$ -Hybridisierung mit festen Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$  hinzugefügt.

Die gemessenen Intensitäten wurden neben einer Lorentz- und Polarisationskorrektur auch einer Absorptionskorrektur (DIFABS) unterzogen. Dabei verbesserte sich der R-Wert für isotrope Atome nur unwesentlich. Die anisotrope Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-93<sup>[57]</sup>. Am Ende der Verfeinerung betrug der R-Wert 0,1039 sowie die Restelektronendichte  $3,415 \text{ e/\AA}^3$ .



Die C-C-Bindungslängen in der gebildeten Sandwich-Verbindung weisen starke Schwankungen auf. Sie reichen von 1,43(5) Å für C207-C208 bis 1,54(5) Å für C205-C206. Im Vergleich liegen die C-C-Bindungslängen in der Verbindung  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)]\text{NO}_3$  im Bereich von 1,46(9) Å bis 1,48(9) Å. Analog verhalten sich die Bindungswinkel C-O-C, die in der Titelverbindung von 108(2)° bis 122(3)° schwanken und in der Verbindung  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)]\text{NO}_3$  von 112,4(6)° bis 115,4(6)° reichen.

Es lassen sich hierbei die kleinen Bindungswinkel den kurzen Bindungslängen und umgekehrt zuordnen, z. B.: K1-O13: 2,75(2) Å und C104-O13-C105: 108(2)°, K1-O24: 2,87(2) Å und C207-O24-C206: 122(3)°.

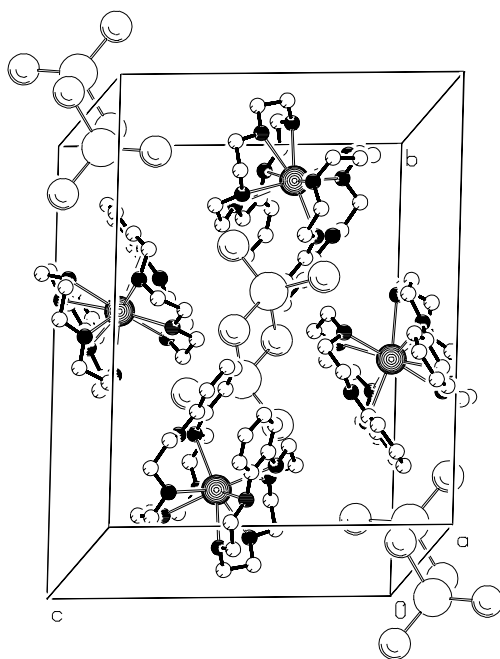


Abb. 3.1-3: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2][\text{Hg}_2\text{I}_6]$

Das Anion, wie in dieser Arbeit schon häufiger beschrieben, liegt als Dimer  $[(\text{HgI}_3)_2]^{2-}$  vor. Die Hg-I-Bindungslängen zu I1 und I3, also den endständigen Iodatomen, betragen 2,70(3) Å und 2,69(3) Å. Hierbei interessant sind die brückenbildenden Iodatome. Die Brückenbindungen sind in dieser Verbindung nahezu gleich. Sie betragen für Hg1-I2 2,910(3) Å, für Hg1-I2a 2,930(3) Å. Im

Vergleich dazu betragen die Bindungslängen der brückenbildenden Iodatome I1 und I1a zum Quecksilber in der Verbindung  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (6), 2,890(13) Å und 2,950(2) Å. In der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (2), liegt ebenfalls eine unsymmetrische Brücke mit Bindungslängen zum Quecksilber von 2,900(2) Å und 3,005(2) Å vor.

Tabelle 3.1-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ 

|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{K}_2\text{O}_{20}$                         |
| Molmasse [g/mol]                                    | 2213,98  |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 2  |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,3 x 0,2 x 0,1  |
| Gitterkonstanten [Å], [°]                           | a = 12,363(12), b = 20,88(2),<br>c = 15,357(14),<br>$\alpha = \gamma = 90$ ; $\beta = 109,61(7)$ |
| systematische Auslöschungen                         | h0l, 00l, 0k0  |
| Kristallsystem                                      | monoklin   |
| Raumgruppe  | $\text{P2}_1/\text{c}$   |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 2,058  |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 3735(6)  |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)   |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | $\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,069$   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 6,759  |
| F(000)  | 2184   |
| Meßgerät  | Syntex $\text{P2}_1$   |
| Meßbereich  | $0 \leq 2\theta \leq 55$   |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$   |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 3715   |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 3511   |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 3461   |
| Korrekturen   | Lorentz-, Polarisations- und<br>Absorptionskorrektur (DIFABS)                                    |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop   |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000  |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 3,415  |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 388  |
| Gütefaktor R,                                       | 0,1039   |
| wR2   | 0,2670   |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (\text{F}_\text{o}^2) + (0,1883 \cdot \text{P})^2 + 90,19 \cdot \text{P}]$        |

Tabelle 3.1-2: Atompositionen in [10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in [10<sup>3</sup> x Å<sup>2</sup>] von [K(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

| Atom   | x/a       | y/b      | z/c      | U(eq)   |
|--------|-----------|----------|----------|---------|
| Hg(1)  | 4541(1)   | 898(1)   | 276(1)   | 82(1)   |
| I(1)   | 3863(2)   | 1099(1)  | 1753(2)  | 97(1)   |
| I(2)   | 3337(2)   | -145(1)  | -915(2)  | 80(1)   |
| I(3)   | 4562(2)   | 1914(1)  | -792(2)  | 86(1)   |
| K(1)   | 8289(5)   | 3928(3)  | 1601(4)  | 58(1)   |
| O(11)  | 7828(15)  | 2620(9)  | 2192(13) | 68(5)   |
| C(101) | 6649(20)  | 2473(14) | 1658(23) | 70(8)   |
| C(102) | 5927(24)  | 2934(15) | 1987(23) | 77(9)   |
| O(12)  | 6149(17)  | 3564(9)  | 1768(14) | 70(5)   |
| C(103) | 5812(28)  | 4040(14) | 2273(23) | 78(8)   |
| C(104) | 6723(26)  | 4161(14) | 3219(24) | 76(9)   |
| O(13)  | 7671(17)  | 4392(10) | 3046(13) | 76(5)   |
| C(105) | 8550(28)  | 4520(17) | 3916(20) | 82(9)   |
| C(106) | 9616(28)  | 4735(14) | 3713(22) | 74(8)   |
| O(14)  | 10052(18) | 4249(9)  | 3306(13) | 72(5)   |
| C(107) | 10776(25) | 3827(16) | 3970(22) | 78(9)   |
| C(108) | 10940(28) | 3242(20) | 3465(30) | 101(12) |
| O(15)  | 9889(11)  | 2956(9)  | 3033(14) | 67(5)   |
| C(109) | 9806(19)  | 2434(13) | 2489(17) | 53(6)   |
| C(110) | 10681(27) | 2106(18) | 2370(26) | 89(11)  |
| C(111) | 10425(40) | 1551(23) | 1754(29) | 112(15) |
| C(112) | 9339(47)  | 1409(19) | 1353(26) | 110(14) |
| C(113) | 8419(39)  | 1723(15) | 1435(20) | 92(11)  |
| C(114) | 8622(24)  | 2271(14) | 2031(20) | 68(8)   |
| O(21)  | 9150(16)  | 3534(8)  | 39(14)   | 73(6)   |
| C(201) | 8480(29)  | 3004(15) | -439(25) | 83(9)   |
| C(202) | 7303(28)  | 3240(18) | -863(21) | 88(10)  |
| O(22)  | 6913(16)  | 3427(10) | -154(12) | 70(5)   |
| C(203) | 5820(24)  | 3777(19) | -424(23) | 89(10)  |
| C(204) | 6033(25)  | 4452(18) | -538(26) | 93(11)  |
| O(23)  | 6688(21)  | 4735(10) | 319(14)  | 89(7)   |
| C(205) | 6968(31)  | 5380(16) | 238(26)  | 93(11)  |
| C(206) | 7660(35)  | 5602(19) | 1222(25) | 102(12) |
| O(24)  | 8738(19)  | 5275(9)  | 1564(13) | 72(5)   |
| C(207) | 9665(30)  | 5456(18) | 1313(22) | 85(11)  |
| C(208) | 10595(29) | 5010(16) | 1564(23) | 80(9)   |
| O(25)  | 10139(16) | 4441(10) | 1049(14) | 76(5)   |
| C(209) | 10838(27) | 3943(13) | 1049(22) | 69(8)   |
| C(210) | 12000(30) | 3909(20) | 1600(23) | 92(10)  |
| C(211) | 12616(30) | 3409(27) | 1561(39) | 135(19) |
| C(212) | 12084(68) | 2879(29) | 933(46)  | 177(31) |
| C(213) | 10914(38) | 2915(17) | 410(28)  | 97(11)  |
| C(214) | 10311(30) | 3420(14) | 474(20)  | 73(8)   |

Tabelle 3.1-3: Bindungslängen in  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ 

| Atom 1 | - | Atom 2  | Abstand  | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand |
|--------|---|---------|----------|--------|---|--------|---------|
| Hg(1)  | - | I(3)    | 2,686(3) | C(108) | - | O(15)  | 1,38(4) |
| Hg(1)  | - | I(1)    | 2,702(3) | O(15)  | - | C(109) | 1,36(3) |
| Hg(1)  | - | I(2)    | 2,910(3) | C(109) | - | C(110) | 1,34(4) |
| Hg(1)  | - | I(2)#1  | 2,931(3) | C(109) | - | C(114) | 1,44(4) |
| I(2)   | - | Hg(1)#1 | 2,931(3) | C(110) | - | C(111) | 1,46(6) |
| K(1)   | - | O(13)   | 2,75(2)  | C(111) | - | C(112) | 1,31(6) |
| K(1)   | - | O(23)   | 2,83(2)  | C(112) | - | C(113) | 1,35(6) |
| K(1)   | - | O(12)   | 2,85(2)  | C(113) | - | C(114) | 1,43(4) |
| K(1)   | - | O(22)   | 2,86(2)  | O(21)  | - | C(214) | 1,38(4) |
| K(1)   | - | O(14)   | 2,87(2)  | O(21)  | - | C(201) | 1,43(3) |
| K(1)   | - | O(24)   | 2,87(2)  | C(201) | - | C(202) | 1,47(5) |
| K(1)   | - | O(25)   | 2,90(2)  | C(202) | - | O(22)  | 1,39(3) |
| K(1)   | - | O(11)   | 2,99(2)  | O(22)  | - | C(203) | 1,47(3) |
| K(1)   | - | O(21)   | 3,05(2)  | C(203) | - | C(204) | 1,46(5) |
| K(1)   | - | O(15)   | 3,15(2)  | C(204) | - | O(23)  | 1,42(4) |
| O(11)  | - | C(114)  | 1,31(3)  | C(206) | - | O(24)  | 1,43(4) |
| O(11)  | - | C(101)  | 1,45(3)  | O(24)  | - | C(207) | 1,38(3) |
| C(101) | - | C(102)  | 1,51(4)  | C(207) | - | C(208) | 1,43(5) |
| C(102) | - | O(12)   | 1,41(3)  | C(208) | - | O(25)  | 1,43(3) |
| O(12)  | - | C(103)  | 1,41(3)  | O(25)  | - | C(209) | 1,35(3) |
| C(103) | - | C(104)  | 1,53(4)  | C(209) | - | C(210) | 1,40(4) |
| C(104) | - | O(13)   | 1,37(3)  | C(209) | - | C(214) | 1,42(4) |
| O(13)  | - | C(105)  | 1,44(3)  | C(210) | - | C(211) | 1,31(6) |
| C(105) | - | C(106)  | 1,52(4)  | C(211) | - | C(212) | 1,47(8) |
| C(106) | - | O(14)   | 1,39(3)  | C(212) | - | C(213) | 1,40(8) |
| O(14)  | - | C(107)  | 1,42(4)  | C(213) | - | C(214) | 1,32(5) |
| C(107) | - | C(108)  | 1,50(5)  |        |   |        |         |

Tabelle 3.1-4: Bindungswinkel in  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in  $^\circ$

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3  | Winkel     |
|--------|---|--------|---|---------|------------|
| I(3)   | - | Hg(1)  | - | I(1)    | 117,29(10) |
| I(3)   | - | Hg(1)  | - | I(2)    | 108,37(11) |
| I(1)   | - | Hg(1)  | - | I(2)    | 113,97(10) |
| I(3)   | - | Hg(1)  | - | I(2)#1  | 115,92(10) |
| I(1)   | - | Hg(1)  | - | I(2)#1  | 107,32(11) |
| I(2)   | - | Hg(1)  | - | I(2)#1  | 91,17(10)  |
| Hg(1)  | - | I(2)   | - | Hg(1)#1 | 88,83(10)  |
| O(13)  | - | K(1)   | - | O(23)   | 91,9(7)    |
| O(13)  | - | K(1)   | - | O(12)   | 60,2(6)    |
| O(23)  | - | K(1)   | - | O(22)   | 60,4(6)    |
| O(13)  | - | K(1)   | - | O(14)   | 60,9(6)    |
| O(23)  | - | K(1)   | - | O(24)   | 59,9(6)    |
| O(24)  | - | K(1)   | - | O(25)   | 57,0(6)    |
| O(12)  | - | K(1)   | - | O(11)   | 56,7(5)    |
| O(22)  | - | K(1)   | - | O(21)   | 54,1(5)    |
| O(14)  | - | K(1)   | - | O(15)   | 53,6(5)    |
| C(114) | - | O(11)  | - | C(101)  | 117(2)     |
| C(103) | - | O(12)  | - | C(102)  | 114(2)     |
| C(104) | - | O(13)  | - | C(105)  | 108(2)     |
| C(106) | - | O(14)  | - | C(107)  | 112(2)     |
| C(109) | - | O(15)  | - | C(108)  | 120(2)     |
| C(214) | - | O(21)  | - | C(201)  | 116(2)     |
| C(202) | - | O(22)  | - | C(203)  | 117(2)     |
| C(205) | - | O(23)  | - | C(204)  | 113(3)     |
| C(207) | - | O(24)  | - | C(206)  | 122(3)     |
| C(209) | - | O(25)  | - | C(208)  | 120(2)     |



Tabelle 3.1-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  
 $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | U11     | U22     | U33     | U23     | U13     | U12     |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Hg(1)  | 90(1)   | 78(1)   | 85(1)   | 2(1)    | 39(1)   | 1(1)    |
| I(1)   | 115(2)  | 102(2)  | 88(2)   | 1(1)    | 52(1)   | 5(1)    |
| I(2)   | 52(1)   | 80(1)   | 90(1)   | -10(1)  | -2(1)   | 2(1)    |
| I(3)   | 88(2)   | 90(1)   | 77(1)   | 7(1)    | 21(1)   | -12(1)  |
| K(1)   | 55(4)   | 64(3)   | 56(3)   | -1(2)   | 19(3)   | -8(3)   |
| O(11)  | 50(12)  | 78(12)  | 76(12)  | -10(9)  | 24(9)   | 15(9)   |
| C(101) | 28(14)  | 79(18)  | 113(23) | 13(16)  | 35(15)  | 11(12)  |
| C(102) | 40(16)  | 103(23) | 92(21)  | 18(17)  | 26(15)  | -10(15) |
| O(12)  | 64(13)  | 70(12)  | 83(13)  | 13(10)  | 34(11)  | -4(9)   |
| C(103) | 77(22)  | 66(17)  | 94(22)  | -2(15)  | 33(18)  | 3(15)   |
| C(104) | 68(20)  | 82(19)  | 111(24) | 1(17)   | 75(20)  | -3(15)  |
| O(13)  | 65(13)  | 105(15) | 62(11)  | -5(10)  | 26(10)  | 8(11)   |
| C(105) | 88(24)  | 94(22)  | 64(17)  | -23(15) | 24(17)  | -2(18)  |
| C(106) | 73(21)  | 71(18)  | 78(19)  | -6(15)  | 24(16)  | -6(15)  |
| O(14)  | 76(14)  | 71(12)  | 62(11)  | 7(9)    | 16(10)  | -3(10)  |
| C(107) | 52(18)  | 97(22)  | 86(20)  | -19(18) | 27(16)  | -34(16) |
| C(108) | 47(20)  | 127(31) | 135(32) | 28(26)  | 38(20)  | -6(19)  |
| O(15)  | 0(7)    | 89(13)  | 105(14) | -8(11)  | 9(8)    | -7(7)   |
| C(109) | 31(14)  | 72(16)  | 62(14)  | 21(12)  | 26(12)  | 5(11)   |
| C(110) | 51(19)  | 124(28) | 109(25) | 53(23)  | 51(18)  | 32(18)  |
| C(111) | 95(32)  | 147(37) | 98(28)  | 10(26)  | 39(25)  | 71(28)  |
| C(112) | 157(45) | 87(25)  | 76(23)  | 6(19)   | 24(27)  | 28(28)  |
| C(113) | 150(36) | 63(18)  | 57(17)  | -25(14) | 29(20)  | -2(20)  |
| C(114) | 54(18)  | 85(19)  | 71(17)  | 28(15)  | 30(15)  | 12(15)  |
| O(21)  | 46(11)  | 56(10)  | 98(14)  | -22(9)  | -2(10)  | 15(8)   |
| C(201) | 84(25)  | 82(20)  | 104(23) | -37(18) | 59(20)  | -8(17)  |
| C(202) | 75(23)  | 127(27) | 63(17)  | -45(18) | 24(17)  | -39(20) |
| O(22)  | 52(12)  | 93(13)  | 60(11)  | -11(9)  | 11(9)   | -12(10) |
| C(203) | 29(16)  | 134(31) | 77(20)  | -13(19) | -20(14) | 3(17)   |
| C(204) | 33(16)  | 114(29) | 108(27) | 32(21)  | -7(17)  | 11(17)  |
| O(23)  | 101(18) | 81(14)  | 70(12)  | 18(11)  | 6(12)   | 21(12)  |
| C(205) | 86(24)  | 78(21)  | 113(27) | 40(20)  | 33(21)  | 29(18)  |
| C(206) | 125(33) | 101(25) | 95(25)  | -14(20) | 57(24)  | 35(24)  |
| O(24)  | 89(15)  | 65(11)  | 71(12)  | 5(9)    | 37(11)  | 2(10)   |
| C(207) | 87(25)  | 113(26) | 69(18)  | -33(18) | 45(18)  | -54(21) |
| C(208) | 68(22)  | 95(23)  | 84(21)  | -11(17) | 34(18)  | -17(18) |
| O(25)  | 51(12)  | 81(13)  | 90(14)  | -23(11) | 17(10)  | -13(10) |
| C(209) | 75(21)  | 66(17)  | 88(19)  | 8(14)   | 58(18)  | 12(14)  |
| C(210) | 68(24)  | 126(29) | 73(20)  | 17(19)  | 13(17)  | 8(21)   |
| C(211) | 30(18)  | 170(43) | 197(51) | 75(39)  | 29(25)  | 63(24)  |
| C(212) | 253(81) | 156(50) | 194(60) | 65(44)  | 171(63) | 122(54) |
| C(213) | 105(30) | 71(21)  | 115(29) | 0(19)   | 37(25)  | 23(20)  |
| C(214) | 94(25)  | 61(17)  | 70(18)  | 0(14)   | 37(17)  | 2(16)   |

Tabelle 3.1-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | x/a       | y/b      | z/c       | U(eq) |
|--------|-----------|----------|-----------|-------|
| H(10A) | 6468(20)  | 2034(14) | 1765(23)  | 80    |
| H(10B) | 6514(20)  | 2530(14) | 1003(23)  | 80    |
| H(10C) | 5120(24)  | 2836(15) | 1690(23)  | 80    |
| H(10D) | 6109(24)  | 2893(15) | 2650(23)  | 80    |
| H(10E) | 5101(28)  | 3910(14) | 2359(23)  | 80    |
| H(10F) | 5666(28)  | 4435(14) | 1920(23)  | 80    |
| H(10G) | 6448(26)  | 4472(14) | 3566(24)  | 80    |
| H(10H) | 6907(26)  | 3767(14) | 3573(24)  | 80    |
| H(10I) | 8715(28)  | 4137(17) | 4294(20)  | 80    |
| H(10J) | 8301(28)  | 4853(17) | 4246(20)  | 80    |
| H(10K) | 9427(28)  | 5102(14) | 3302(22)  | 80    |
| H(10L) | 10199(28) | 4866(14) | 4284(22)  | 80    |
| H(10M) | 10426(25) | 3713(16) | 4427(22)  | 80    |
| H(10N) | 11510(25) | 4030(16) | 4284(22)  | 80    |
| H(10O) | 11290(28) | 3360(20) | 3008(30)  | 80    |
| H(10P) | 11448(28) | 2944(20) | 3896(30)  | 80    |
| H(110) | 11437(27) | 2230(18) | 2675(26)  | 80    |
| H(111) | 11004(40) | 1310(23) | 1653(29)  | 80    |
| H(112) | 9182(47)  | 1052(19) | 969(26)   | 80    |
| H(113) | 7676(39)  | 1586(15) | 1114(20)  | 80    |
| H(20A) | 8502(29)  | 2658(15) | -12(25)   | 80    |
| H(20B) | 8775(29)  | 2846(15) | -910(25)  | 80    |
| H(20C) | 7290(28)  | 3600(18) | -1265(21) | 80    |
| H(20D) | 6816(28)  | 2904(18) | -1228(21) | 80    |
| H(20E) | 5300(24)  | 3606(19) | -999(23)  | 80    |
| H(20F) | 5466(24)  | 3727(19) | 48(23)    | 80    |
| H(20G) | 6442(25)  | 4497(18) | -974(26)  | 80    |
| H(20H) | 5306(25)  | 4676(18) | -789(26)  | 80    |
| H(20I) | 6278(31)  | 5635(16) | -14(26)   | 80    |
| H(20J) | 7424(31)  | 5420(16) | -165(26)  | 80    |
| H(20K) | 7794(35)  | 6059(19) | 1220(25)  | 80    |
| H(20L) | 7221(35)  | 5519(19) | 1629(25)  | 80    |
| H(20M) | 9946(30)  | 5865(18) | 1600(22)  | 80    |
| H(20N) | 9408(30)  | 5518(18) | 649(22)   | 80    |
| H(20O) | 10852(29) | 4924(16) | 2223(23)  | 80    |
| H(20P) | 11236(29) | 5173(16) | 1402(23)  | 80    |
| H(210) | 12333(30) | 4245(20) | 1997(23)  | 80    |
| H(211) | 13386(30) | 3388(27) | 1927(39)  | 80    |
| H(212) | 12518(68) | 2525(29) | 884(46)   | 80    |
| H(213) | 10563(38) | 2580(17) | 16(28)    | 80    |

### 3.2. $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$

#### 3.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Eine 0,0024 molare wäßrige Kaliumtetraiodomercurat(II)-Lösung wurde mit einer 0,0024 molaren methanolischen Lösung des Liganden überschichtet. Zwischen beide Lösungen wurde zur Vermeidung einer zu schnellen Diffusion eine Zwischenschicht aus Wasser und Methanol im Verhältnis 1 : 1 gegeben. Nach ca. 2 Monaten waren kleine leuchtend gelbe Kristalle entstanden, von denen einige für die Messung am Diffraktometer ausgewählt wurden. Die Verbindung wurde durch CHN-Analyse und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % |
|---------------|--------|--------|
| theoretisch   | 20,60  | 2,59   |
| experimentell | 20,91  | 2,57   |

Im IR-Spektrum sind neben den typischen Schwingungen des Liganden Benzo-[18]Krone-6 noch Schwingungen ab  $260\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die vom Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  stammen.

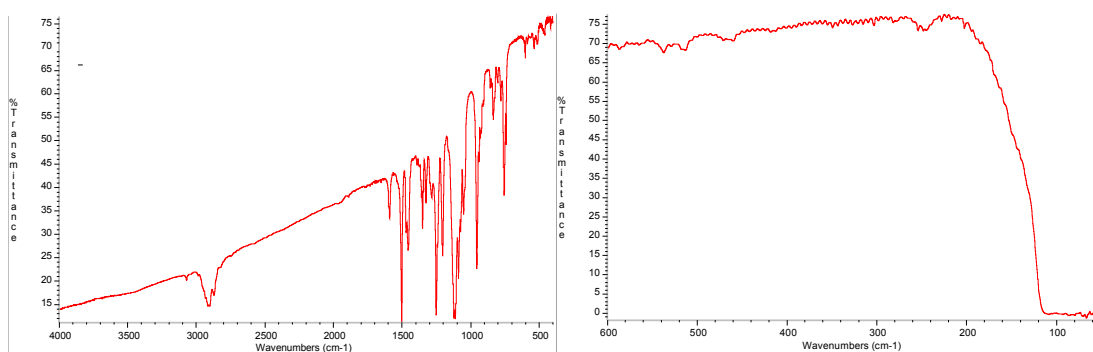


Abb. 3.2-1: IR-Spektrum von  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$

### 3.2.2 Diffraktometermessung

Ein optisch einwandfreier Kristall der ungefähren Abmessung (0,25 x 0,15 x 0,5) mm wurde von den zuvor drei ausgewählten Kristallen aufgrund der besten Streuung und stärksten Reflexe anhand der Drehkristallaufnahme ausgewählt und auf dem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> untersucht (MoK<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 71,069$  pm, Graphitmonochromator). Aus den Winkellagen von 25 starken Reflexen konnte eine triklin Elementarzelle mit einem Volumen von 1290,2(10) Å<sup>3</sup> sowie eine Orientierungsmatrix aufgestellt werden. Die Berechnung der Zellkonstanten erfolgte durch kleinste Fehlerquadrat-Anpassung an die 2 $\theta$ -Werte der ausgewählten Reflexe. Im Anschluß erfolgte die Messung aller Reflexe im hkl-Bereich von  $0 \leq h \leq 12$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-14 \leq l \leq 13$  im  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, deren Intensitäten und Beugungswinkel im Computer gespeichert wurden. Insgesamt wurden 4837 Reflexe gemessen, deren Intensitäten einer Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Hilfe des Programms XDISK unterzogen wurden.

### 3.2.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion verblieben 4533 Reflexe. Durch die Bedingung  $F_o \geq 4 \sigma F_o$  verringerte sich deren Zahl auf 4508 Reflexe, die zur Auswertung herangezogen wurden. Die Verbindung kristallisiert triklin mit den Gitterparametern  $a = 10,121(4)$  Å,  $b = 11,980(5)$  Å,  $c = 12,419(6)$  Å,  $\alpha = 113,77(4)^\circ$ ,  $\beta = 108,61(3)^\circ$  und  $\gamma = 90,32(3)^\circ$ . Das Volumen dieser Verbindung beträgt 1290,2(10) Å<sup>3</sup>. Mit einer Zahl von 54 Nichtwasserstoffatomen pro Elementarzelle ergab sich eine Formeleinheit pro Elementarzelle.

Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe P-1 mit direkten Methoden. Die Verfeinerung und das Auffinden fehlender Atompositionen wurde mit Differenz-Fourier-Synthese durchgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden dem Strukturmodell unter Annahme von sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der Kohlenstoffatome und festen Temperaturfaktoren von 0,08 Å<sup>2</sup> hinzugefügt. Nach anisotroper Verfeinerung und Ausschluß einiger schlechter hkl-Werte betrug die Restelektronendichte am Ende der Verfeinerung 0,935 e/Å<sup>3</sup>. Der R-Wert konvergierte bei 0,0395 und der wR2-Wert bei 0,0868.

Angaben zu den Kristalldaten und zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 3.2-1 enthalten, in den Tabellen 3.2-2 bis 3.2-6 sind Atompositionen, Bindungslängen und -winkel sowie anisotrope Temperaturfaktoren enthalten.

#### 3.2.4. Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

Die Verbindung besteht aus eindimensional unendlichen Ketten von jeweils zwei miteinander dimerisierten Kationen  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$  und dimerisierten Anionen  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ .

Die Dimerisierung der beiden kationischen Komplexeinheiten kommt zustande, indem die Kaliumatome außer an die sechs Sauerstoffatome des jeweiligen Kronenethers noch eine K-O-Bindung zu einem Sauerstoffatom des benachbarten symmetrieäquivalenten Kronenethers ausbilden. Diese K-O-Wechselwirkung beträgt 2,957(6) Å und ist damit etwas länger als die K-O-Abstände innerhalb der Kronenetherebene, die im Mittel 2,7846 Å betragen (Min. 2,7131 Å, Max. 2,9573 Å), wobei der längste Abstand mit 2,957(6) Å zum Sauerstoffatom O3 gehört, das die Bindung zum benachbarten Kronenether bildet. Mit anderen Worten liegen innerhalb der Kronenether fünf etwa gleich lange K-O-Wechselwirkungen von 2,713(6) Å, 2,715(5) Å, 2,731(6) Å, 2,751(5) Å und 2,756(6) Å und eine etwas längere K-O-Wechselwirkung mit 2,870(6) Å vor. Im Vergleich dazu beträgt die K-O-Wechselwirkung des Kaliumatoms zum Sauerstoffatom O3 des benachbarten Kronenethers 2,957(6) Å. Eine ähnlich geringe Verschiebung des Kaliumions aus dem exakten Hohlraumzentrum findet sich auch in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{ClO}_4$  [65].

Der O3\*-K1\*-O3-K1 Torsionswinkel beträgt 0°. Das bedeutet, daß die beiden Kronenether um 180 ° zueinander gedreht sind, O3\*-K1\*-O3-K1 spannen somit ein planares Viereck auf. Dies entspricht der sterisch günstigsten Anordnung.



Das bereits erwähnte dimerisierte Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  findet sich auch in anderen Strukturen, wie z. B. in  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ ,  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (3), und  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , (2), und ist damit weitaus häufiger als das in der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)][\text{Hg}_3\text{I}_8]$  <sup>[51]</sup> vorliegende Anion  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ . Die beiden brückenbildenden Iodatome I1 und I1a. bilden mit Hg1 und Hg1a ein planares Viereck. Im Zentrum dieses Vierecks befindet sich ein Inversionszentrum. Die endständigen Iodatome liegen jeweils über und unter der Hg-I-Ebene, so daß sich für Quecksilber eine typische tetraedrische Anordnung ergibt und das dimerisierte Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  zwei miteinander kantenverknüpfte Tetraeder darstellt.

Die Bindungslängen der endständigen Iodatome I2 und I3 sind mit 2,68(12) Å und 2,70(2) Å erwartungsgemäß kürzer als die der brückenbildenden Iodatome I1 und I1a mit 2,89(13) Å und 2,95(2) Å, die auch hier unsymmetrische Brücken durch leicht unterschiedliche Bindungslängen darstellen.

Tabelle 3.2-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$ 

|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{K}_2\text{O}_{12}$  |
| Molmasse [g/mol]                                    | 1865,48   |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 1   |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,25 x 0,15 x 0,5   |
| Gitterkonstanten [Å], [°]                           | a = 10,121(4), b = 11,980(5),<br>c = 12,419(6),<br>$\alpha = 113,77(4)$ , $\beta = 108,61(3)$ , $\gamma = 90,32(3)$ |
| systematische Auslöschungen                         | keine   |
| Raumgruppe  | P -1  |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 2,401   |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 1290,2(10)  |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)  |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 9,740   |
| F(000)  | 852   |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>  |
| Meßbereich  | $0 \leq 2\theta \leq 50$  |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 4837  |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 4533  |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 4508  |
| Korrekturen   | Lorentz- und Polarisationskorrektur   |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop  |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000   |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 0,935   |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 244   |
| Gütefaktor R,                                       | 0,0395  |
| wR2   | 0,0868  |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0449 \cdot P)^2 + 3,19 \cdot P]$  |



Tabelle 3.2-2: Atompositionen in [10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in [10<sup>3</sup> x Å<sup>2</sup>] von [K<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

| Atom  | x/a       | y/b      | z/c       | U(eq) |
|-------|-----------|----------|-----------|-------|
| Hg(1) | 4416(1)   | 6130(1)  | 6423(1)   | 68(1) |
| I(1)  | 6929(1)   | 5009(1)  | 6338(1)   | 68(1) |
| I(2)  | 3068(1)   | 5185(1)  | 7480(1)   | 67(1) |
| I(3)  | 4851(1)   | 8616(1)  | 7396(1)   | 80(1) |
| K(1)  | 1604(2)   | 137(2)   | 6698(2)   | 50(1) |
| O(1)  | 250(5)    | -211(5)  | 8165(5)   | 52(1) |
| C(1)  | -540(9)   | -1391(8) | 7697(8)   | 57(2) |
| C(2)  | 114(9)    | -2312(8) | 6860(8)   | 55(2) |
| O(2)  | -88(6)    | -2062(5) | 5783(5)   | 49(1) |
| C(3)  | 454(9)    | -2916(7) | 4908(8)   | 52(2) |
| C(4)  | 50(9)     | -2630(8) | 3778(7)   | 52(2) |
| O(3)  | 743(5)    | -1436(5) | 4058(5)   | 49(1) |
| C(5)  | 2016(8)   | -1505(7) | 3776(7)   | 46(2) |
| C(6)  | 2663(9)   | -236(8)  | 4130(7)   | 50(2) |
| O(4)  | 3285(5)   | 395(5)   | 5465(5)   | 46(1) |
| C(7)  | 3944(8)   | 1628(8)  | 5903(8)   | 53(2) |
| C(8)  | 4602(8)   | 2145(8)  | 7304(8)   | 55(2) |
| O(5)  | 3520(5)   | 2222(5)  | 7805(5)   | 48(1) |
| C(9)  | 4037(10)  | 2710(10) | 9142(8)   | 68(3) |
| C(10) | 2819(10)  | 3007(9)  | 9591(9)   | 69(3) |
| O(6)  | 1859(6)   | 1881(5)  | 9059(5)   | 54(1) |
| C(11) | 656(8)    | 1933(8)  | 9345(7)   | 50(2) |
| C(12) | 245(10)   | 3034(10) | 10034(8)  | 65(2) |
| C(13) | -993(12)  | 2967(12) | 10265(10) | 81(3) |
| C(14) | -1832(10) | 1895(12) | 9827(9)   | 73(3) |
| C(15) | -1458(9)  | 789(10)  | 9118(8)   | 62(2) |
| C(16) | -207(8)   | 806(8)   | 8882(7)   | 48(2) |

Tabelle 3.2-3: Bindungslängen in  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2  | Abstand    |
|--------|---|---------|------------|
| Hg(1)  | - | I(2)    | 2,6817(12) |
| Hg(1)  | - | I(3)    | 2,696(2)   |
| Hg(1)  | - | I(1)    | 2,8943(13) |
| Hg(1)  | - | I(1)#1  | 2,949(2)   |
| I(1)   | - | Hg(1)#1 | 2,949(2)   |
| I(3)   | - | K(1)#2  | 3,793(2)   |
| K(1)   | - | O(5)    | 2,713(6)   |
| K(1)   | - | O(4)    | 2,715(5)   |
| K(1)   | - | O(2)    | 2,731(6)   |
| K(1)   | - | O(1)    | 2,751(5)   |
| K(1)   | - | O(6)    | 2,756(6)   |
| K(1)   | - | O(3)    | 2,870(6)   |
| K(1)   | - | O(3)#3  | 2,957(6)   |
| K(1)   | - | I(3)#4  | 3,793(2)   |
| O(1)   | - | C(16)   | 1,373(10)  |
| O(1)   | - | C(1)    | 1,416(10)  |
| C(1)   | - | C(2)    | 1,503(12)  |
| C(2)   | - | O(2)    | 1,439(9)   |
| O(2)   | - | C(3)    | 1,421(9)   |
| C(3)   | - | C(4)    | 1,509(12)  |
| C(4)   | - | O(3)    | 1,447(10)  |
| O(3)   | - | C(5)    | 1,434(9)   |
| O(3)   | - | K(1)#3  | 2,957(6)   |
| C(5)   | - | C(6)    | 1,483(11)  |
| C(6)   | - | O(4)    | 1,426(9)   |
| O(4)   | - | C(7)    | 1,426(9)   |
| C(7)   | - | C(8)    | 1,497(12)  |
| C(8)   | - | O(5)    | 1,410(9)   |
| O(5)   | - | C(9)    | 1,425(10)  |
| C(9)   | - | C(10)   | 1,497(13)  |
| C(10)  | - | O(6)    | 1,434(10)  |
| O(6)   | - | C(11)   | 1,368(9)   |
| C(11)  | - | C(16)   | 1,399(12)  |
| C(11)  | - | C(12)   | 1,403(12)  |
| C(12)  | - | C(13)   | 1,380(14)  |
| C(13)  | - | C(14)   | 1,34(2)    |
| C(14)  | - | C(15)   | 1,397(14)  |
| C(15)  | - | C(16)   | 1,389(11)  |

Symmetriecode:   #1   -x+1,-y+1,-z+1;  
                       #2   x,y+1,z;  
                       #3   -x,-y,-z+1;  
                       #4   x,y-1,z;

Tabelle 3.2-4: Bindungswinkel in  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$  in  $[\circ]$

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3  | Winkel    |
|--------|---|--------|---|---------|-----------|
| I(2)   | - | Hg(1)  | - | I(3)    | 114,88(4) |
| I(2)   | - | Hg(1)  | - | I(1)    | 109,06(4) |
| I(3)   | - | Hg(1)  | - | I(1)    | 114,46(4) |
| I(2)   | - | Hg(1)  | - | I(1)#1  | 111,36(5) |
| I(3)   | - | Hg(1)  | - | I(1)#1  | 112,11(5) |
| I(1)   | - | Hg(1)  | - | I(1)#1  | 92,95(4)  |
| Hg(1)  | - | I(1)   | - | Hg(1)#1 | 87,05(4)  |
| Hg(1)  | - | I(3)   | - | K(1)#2  | 116,27(5) |
| O(5)   | - | K(1)   | - | O(4)    | 61,6(2)   |
| O(2)   | - | K(1)   | - | O(1)    | 61,4(2)   |
| O(5)   | - | K(1)   | - | O(6)    | 60,5(2)   |
| O(1)   | - | K(1)   | - | O(6)    | 56,2(2)   |
| O(4)   | - | K(1)   | - | O(3)    | 62,7(2)   |
| O(2)   | - | K(1)   | - | O(3)    | 61,9(2)   |
| O(3)   | - | K(1)   | - | O(3)#3  | 84,6(2)   |
| C(16)  | - | O(1)   | - | C(1)    | 118,7(6)  |
| C(3)   | - | O(2)   | - | C(2)    | 112,3(6)  |
| C(5)   | - | O(3)   | - | C(4)    | 112,8(6)  |
| K(1)   | - | O(3)   | - | K(1)#3  | 95,4(2)   |
| C(7)   | - | O(4)   | - | C(6)    | 113,6(6)  |
| C(8)   | - | O(5)   | - | C(9)    | 113,0(6)  |
| C(11)  | - | O(6)   | - | C(10)   | 117,9(7)  |

Symmetriecode:    #1    -x+1,-y+1,-z+1;  
                          #2    x,y+1,z;  
                          #3    -x,-y,-z+1;  
                          #4    x,y-1,z;

Tabelle 3.2-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ]  
von  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom  | U11   | U22     | U33    | U23   | U13   | U12    |
|-------|-------|---------|--------|-------|-------|--------|
| Hg(1) | 80(1) | 57(1)   | 83(1)  | 30(1) | 46(1) | 15(1)  |
| I(1)  | 50(1) | 91(1)   | 53(1)  | 22(1) | 15(1) | 30(1)  |
| I(2)  | 71(1) | 61(1)   | 74(1)  | 26(1) | 35(1) | 0(1)   |
| I(3)  | 60(1) | 54(1)   | 114(1) | 39(1) | 11(1) | 1(1)   |
| K(1)  | 50(1) | 50(1)   | 47(1)  | 12(1) | 25(1) | -1(1)  |
| O(1)  | 43(3) | 66(4)   | 44(3)  | 21(3) | 14(3) | -2(3)  |
| C(1)  | 48(5) | 78(6)   | 63(6)  | 48(5) | 19(4) | 2(4)   |
| C(2)  | 56(5) | 57(5)   | 60(5)  | 40(4) | 11(4) | 5(4)   |
| O(2)  | 49(3) | 54(3)   | 48(3)  | 26(3) | 15(3) | 10(3)  |
| C(3)  | 48(5) | 40(4)   | 61(5)  | 17(4) | 15(4) | 7(4)   |
| C(4)  | 45(5) | 50(5)   | 43(4)  | 9(4)  | 6(4)  | 0(4)   |
| O(3)  | 41(3) | 51(3)   | 55(3)  | 21(3) | 21(3) | 13(2)  |
| C(5)  | 46(4) | 54(5)   | 40(4)  | 15(4) | 24(4) | 15(4)  |
| C(6)  | 50(5) | 71(6)   | 37(4)  | 27(4) | 19(4) | 16(4)  |
| O(4)  | 48(3) | 47(3)   | 42(3)  | 19(2) | 13(2) | 4(2)   |
| C(7)  | 39(4) | 58(5)   | 66(6)  | 29(4) | 22(4) | 6(4)   |
| C(8)  | 37(4) | 68(6)   | 58(5)  | 22(4) | 22(4) | 2(4)   |
| O(5)  | 36(3) | 58(3)   | 42(3)  | 15(3) | 11(2) | -3(2)  |
| C(9)  | 56(5) | 86(7)   | 48(5)  | 18(5) | 15(4) | -14(5) |
| C(10) | 68(6) | 69(6)   | 49(5)  | 7(5)  | 19(5) | -9(5)  |
| O(6)  | 50(3) | 63(4)   | 44(3)  | 15(3) | 22(3) | 3(3)   |
| C(11) | 45(5) | 71(6)   | 31(4)  | 19(4) | 13(3) | 17(4)  |
| C(12) | 63(6) | 79(7)   | 52(5)  | 23(5) | 24(5) | 27(5)  |
| C(13) | 75(7) | 110(9)  | 65(6)  | 36(6) | 35(6) | 47(7)  |
| C(14) | 45(5) | 132(10) | 52(6)  | 44(6) | 24(5) | 29(6)  |
| C(15) | 41(5) | 106(8)  | 44(5)  | 40(5) | 13(4) | 12(5)  |
| C(16) | 34(4) | 74(6)   | 37(4)  | 25(4) | 13(3) | 10(4)  |

Tabelle 3.2-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$

| Atom   | x/a       | y/b      | z/c       | U(eq) |
|--------|-----------|----------|-----------|-------|
| H(1A)  | -1515(9)  | -1405(8) | 7226(8)   | 80    |
| H(1B)  | -517(9)   | -1589(8) | 8387(8)   | 80    |
| H(2A)  | 1113(9)   | -2239(8) | 7309(8)   | 80    |
| H(2B)  | -331(9)   | -3144(8) | 6596(8)   | 80    |
| H(3A)  | 53(9)     | -3756(7) | 4667(8)   | 80    |
| H(3B)  | 1472(9)   | -2828(7) | 5275(8)   | 80    |
| H(4A)  | 294(9)    | -3263(8) | 3116(7)   | 80    |
| H(4B)  | -964(9)   | -2653(8) | 3469(7)   | 80    |
| H(5A)  | 1806(8)   | -2008(7) | 2886(7)   | 80    |
| H(5B)  | 2666(8)   | -1881(7) | 4242(7)   | 80    |
| H(6A)  | 3379(9)   | -270(8)  | 3757(7)   | 80    |
| H(6B)  | 1948(9)   | 205(8)   | 3820(7)   | 80    |
| H(7A)  | 3250(8)   | 2121(8)  | 5667(8)   | 80    |
| H(7B)  | 4659(8)   | 1633(8)  | 5538(8)   | 80    |
| H(8A)  | 5242(8)   | 1615(8)  | 7538(8)   | 80    |
| H(8B)  | 5136(8)   | 2959(8)  | 7632(8)   | 80    |
| H(9A)  | 4719(10)  | 3450(10) | 9498(8)   | 80    |
| H(9B)  | 4500(10)  | 2110(10) | 9407(8)   | 80    |
| H(10A) | 3148(10)  | 3353(9)  | 10501(9)  | 80    |
| H(10B) | 2352(10)  | 3605(9)  | 9325(9)   | 80    |
| H(12)  | 795(10)   | 3792(10) | 10330(8)  | 80    |
| H(13)  | -1254(12) | 3693(12) | 10743(10) | 80    |
| H(14)  | -2664(10) | 1887(12) | 9995(9)   | 80    |
| H(15)  | -2044(9)  | 45(10)   | 8805(8)   | 80    |

### 3.3. $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$

#### 3.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Einkristallsynthese erfolgte aus einer Lösung von  $\text{HgBr}_2$  in Methanol ( $c = 0,003$  mol/l), die zusammen mit einer Lösung von  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (Benzo-[18]Krone-6) in Methanol ( $c = 0,003$  mol/l) in ein Reagenzglas gegeben wurde. Durch Verdunstung des Lösungsmittels waren nach 47 Tagen weiße, leicht trübe stäbchenförmige Kristalle der Größe  $0,4 \times 0,25 \times 0,1$  mm entstanden.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % |
|---------------|--------|--------|
| theoretisch   | 28,6   | 3,6    |
| experimentell | 28,5   | 3,7    |

Neben der CHN-Analyse wurde die Verbindung IR-spektroskopisch charakterisiert.

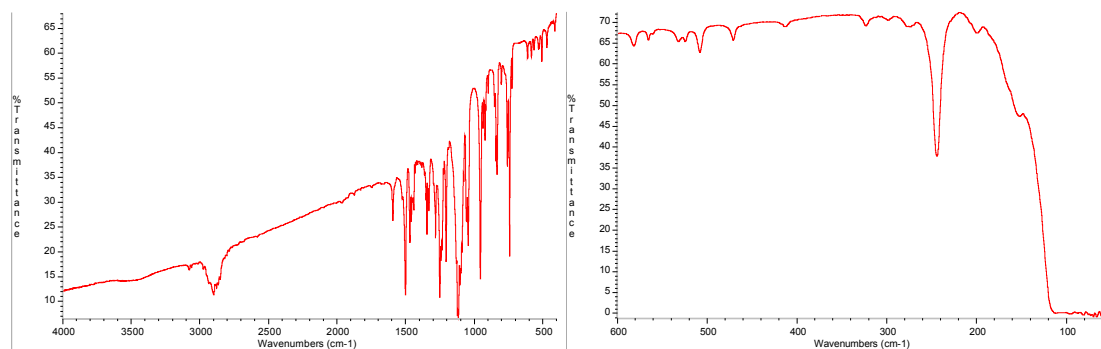


Abb. 3.3-1: IR-Spektrum von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$

### 3.3.2 Diffraktometermessung

Ein optisch einwandfreier, stäbchenförmiger Kristall der ungefähren Größe (0,4 x 0,25 x 0,1) mm wurde am Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2<sub>1</sub> unter Verwendung monochromatischer Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung vermessen. Anhand von 25 zentrierten Reflexen und deren Winkellagen konnte eine monokline Elementarzelle bestimmt werden. Die Messung erfolgte im Bereich von  $16 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 26$  von  $0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ . Insgesamt wurden 3499 Reflexe gemessen, die im Anschluß an die Messung einer Datenreduktion mit Hilfe des Programms XDISK unterzogen wurden.

### 3.3.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion verblieben 3316 Reflexe, von denen durch die Bedingung  $F_o \geq 4\sigma F_o$  3266 zur Auswertung und Strukturbestimmung herangezogen wurden.

Die Gitterparameter betragen  $a = 12,812(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,056(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,358(14) \text{ \AA}$  und  $\beta = 106,27(5)^\circ$  und beschreiben eine monokline Elementarzelle.

Anhand der systematischen Auslöschungen  $h0l$  für  $l = 2n + 1$ ,  $00l$  für  $l = 2n + 1$  und  $0k0$  für  $k = 2n + 1$  ergab sich als Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c.

Aus dem gemessenen Volumen von  $2017(3) \text{ \AA}^3$  konnte mit 25 Nichtwasserstoffatomen in der Verbindung eine Zahl von 4 Formeleinheiten abgeleitet werden. Die Positionen der Schweratome wurden durch die Patterson-Synthese, die Positionen der restlichen Nichtwasserstoffatome durch Differenz-Fouriersynthese ermittelt werden. Die Lokalisierung der Wasserstoffpositionen erfolgte mittels HFIX- unterzogen und zuletzt anisotrop verfeinert.

Die Strukturverfeinerung ergab für 3266 Reflexe einen R-Wert von 0,0522 bzw. einen wR2-Wert von 0,1389. Die Restelektronendichte beträgt  $2,36 \text{ e/\AA}^3$ .

Zur Ermittlung der Raumgruppe wurden die International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[67]</sup> verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm Befehls unter Annahme konstanter C-H-Abstände von  $0,97 \text{ \AA}$  mit isotropen Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$ . Die erhaltenen Atompositionen wurden zunächst isotrop verfeinert, anschließend einer Absorptionskorrektur mittels des Programms DIFABS SHELX-93<sup>[57]</sup>.

### 3.3.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

In den Tabellen 3.3-1 bis 3.3-6 befinden sich Angaben zur Kristallstruktur.

Der Komplex  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .

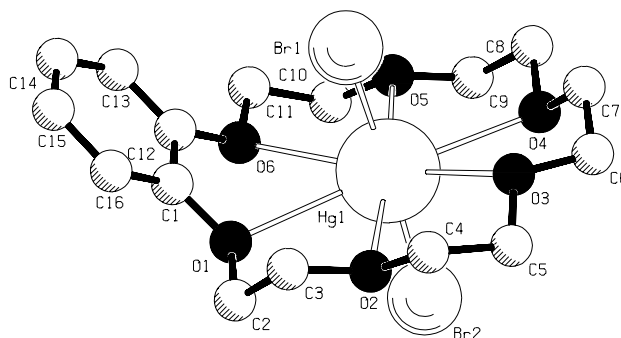


Abb. 3.3-1: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$

Die Struktur besteht aus nahezu linearen  $\text{HgBr}_2$ -Einheiten, die in die Mitte des Makrocyclus eingefügt sind, wobei das Quecksilberatom das Zentrum der Kronenetherebene besetzt. Innerhalb der Kronenetherebene ist das Quecksilberatom von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, so daß sich für Quecksilber die Koordinationszahl acht ergibt.

Das Quecksilberatom  $\text{Hg}(1)$  sitzt auf einer allgemeinen Lage und ist von zwei Bromatomen koordiniert, die einen Bindungswinkel  $\text{Br}(1)\text{-Hg}(1)\text{-Br}(2)$  von  $176,80(6)^\circ$  einschließen. Der Winkel  $\text{Br}(1)\text{-Hg}(1)\text{-Br}(2)$  ist ähnlich dem Winkel  $\text{I}(1)\text{-Hg}(1)\text{-I}(2)$  von  $177,4(3)^\circ$  in  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{I}_2]$  <sup>[25]</sup>, wohingegen der Winkel in der reinen Kronenetherverbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{I}_2]$  <sup>[68]</sup>, einen Winkel  $\text{I}(1)\text{-Hg}(1)\text{-I}(2)$  von  $180^\circ$  aufweist.

Die  $\text{Hg-Br}$ -Abstände betragen für  $\text{Hg}(1)\text{-Br}(1)$   $2,449(2)$  Å, für  $\text{Hg}(1)\text{-Br}(2)$   $2,446(2)$  Å. Sie sind praktisch gleich lang und entsprechen in etwa den Bindungsabständen im Halogenid, in dem der  $\text{Hg-Br}$ -Abstand  $2,445$  Å beträgt. Auch in  $[\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$  beträgt der Abstand  $\text{Hg-Br}$   $2,440(1)$  Å <sup>[28]</sup>.

Die Benzogruppe, die zu der Ausgleichsebene durch die Ringatome des Kronenethers um  $48,5^\circ$  abgewinkelt ist, führt dazu, daß das Zentralatom nicht mehr im Ringzentrum, sondern etwas vom Benzoring weg in Richtung der Atome  $\text{O}3$  und  $\text{O}4$  verschoben ist. Die  $\text{Hg-O}$ -Abstände zu  $\text{O}3$  und  $\text{O}4$  betragen  $2,765(10)$  Å und



2,763(10) Å, die zu den Sauerstoffatomen am Benzoring O1 und O6 2,900(9) Å bzw. 2,860(10) Å. Die langen Hg-O-Bindungen werden mit den Sauerstoffatomen am Benzoring, die kürzeren mit den gegenüberliegenden gebildet.

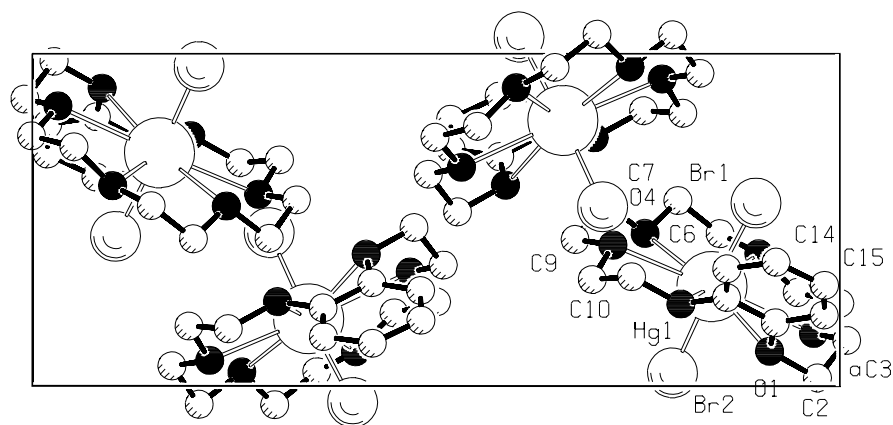


Abb. 3.3-2: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$   
(Blick in 00l-Richtung auf ab-Ebene)

Tabelle 3.3-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$ 

|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{HgO}_6$   |
| Molmasse [g/mol]                                    | 762,76  |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 4   |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,4 x 0,25 x 0,1  |
| Gitterkonstanten [Å], [°]                           | a = 12,812(9), b = 8,056(3),<br>c = 20,358(14),<br>$\alpha = \gamma = 90$ , $\beta = 106,27(5)$ |
| systematische Auslöschungen                         | h0l, 00l, 0k0   |
| Kristallsystem                                      | monoklin  |
| Raumgruppe  | P 2 <sub>1</sub> /c   |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 2,215   |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 2017(3)   |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)  |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 11,619  |
| F(000)  | 1272  |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>  |
| Meßbereich  | $0 \leq 2\theta \leq 55$  |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 3499  |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 3316  |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 3266  |
| Korrekturen   | Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (DIFABS)                                      |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop  |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000   |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 2,36  |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 226   |
| Gütefaktor R,                                       | 0,0522  |
| wR2   | 0,1389  |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (\text{F}_\text{o})^2 + (0,0725 \cdot \text{P})^2 + 45,86 \cdot \text{P}]$       |

Tabelle 3.3-2: Atompositionen in  $[10^4]$  und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in  $[10^3 \times \text{\AA}^2]$  von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$

| Atom  | x/a      | y/b      | z/c     | U (eq) |
|-------|----------|----------|---------|--------|
| Hg(1) | 2283(1)  | 2014(1)  | 6576(1) | 36(1)  |
| Br(1) | 2725(1)  | -499(2)  | 6031(1) | 48(1)  |
| Br(2) | 1857(1)  | 4612(2)  | 7066(1) | 55(1)  |
| C(1)  | 4347(10) | 3101(15) | 5792(6) | 36(2)  |
| O(1)  | 3484(7)  | 3959(13) | 5863(4) | 46(2)  |
| C(2)  | 2744(12) | 4765(17) | 5269(8) | 51(3)  |
| C(3)  | 1846(12) | 3633(22) | 4907(7) | 53(4)  |
| O(2)  | 1131(7)  | 3424(12) | 5318(5) | 43(2)  |
| C(4)  | 163(12)  | 2521(19) | 4991(7) | 50(4)  |
| C(5)  | -436(11) | 2193(17) | 5517(8) | 52(4)  |
| O(3)  | 158(7)   | 1026(13) | 5996(5) | 44(2)  |
| C(6)  | -385(12) | 422(21)  | 6476(8) | 55(4)  |
| C(7)  | 371(11)  | -575(21) | 6997(8) | 54(4)  |
| O(4)  | 1224(7)  | 412(13)  | 7406(5) | 47(2)  |
| C(8)  | 1968(12) | -561(19) | 7935(7) | 51(3)  |
| C(9)  | 2934(11) | 598(20)  | 8273(7) | 49(3)  |
| O(5)  | 3561(7)  | 766(11)  | 7804(4) | 39(2)  |
| C(10) | 4507(12) | 1799(17) | 8061(7) | 44(3)  |
| C(11) | 5177(10) | 1717(15) | 7574(6) | 37(3)  |
| O(6)  | 4615(7)  | 2536(11) | 6963(4) | 37(2)  |
| C(12) | 4989(10) | 2342(16) | 6397(7) | 38(3)  |
| C(13) | 5910(11) | 1479(19) | 6393(8) | 50(3)  |
| C(14) | 6193(12) | 1281(19) | 5785(9) | 55(4)  |
| C(15) | 5573(12) | 1977(20) | 5184(9) | 55(4)  |
| C(16) | 4651(12) | 2867(19) | 5188(7) | 48(3)  |

Tabelle 3.3-3: Bindungslängen in [Hg(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)Br<sub>2</sub>] in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   |
|--------|---|--------|-----------|
| Hg(1)  | - | Br(2)  | 2,446(2)  |
| Hg(1)  | - | Br(1)  | 2,449(2)  |
| Hg(1)  | - | O(1)   | 2,900(9)  |
| Hg(1)  | - | O(2)   | 2,766(8)  |
| Hg(1)  | - | O(3)   | 2,765(10) |
| Hg(1)  | - | O(4)   | 2,763(10) |
| Hg(1)  | - | O(5)   | 2,812(8)  |
| Hg(1)  | - | O(6)   | 2,860(10) |
| C(1)   | - | O(1)   | 1,35(2)   |
| C(1)   | - | C(16)  | 1,40(2)   |
| C(1)   | - | C(12)  | 1,41(2)   |
| O(1)   | - | C(2)   | 1,46(2)   |
| C(2)   | - | C(3)   | 1,49(2)   |
| C(3)   | - | O(2)   | 1,41(2)   |
| O(2)   | - | C(4)   | 1,43(2)   |
| C(4)   | - | C(5)   | 1,50(2)   |
| C(5)   | - | O(3)   | 1,41(2)   |
| O(3)   | - | C(6)   | 1,43(2)   |
| C(6)   | - | C(7)   | 1,46(2)   |
| C(7)   | - | O(4)   | 1,42(2)   |
| O(4)   | - | C(8)   | 1,45(2)   |
| C(8)   | - | C(9)   | 1,55(2)   |
| C(9)   | - | O(5)   | 1,42(2)   |
| O(5)   | - | C(10)  | 1,44(2)   |
| C(10)  | - | C(11)  | 1,48(2)   |
| C(11)  | - | O(6)   | 1,414(14) |
| O(6)   | - | C(12)  | 1,37(2)   |
| C(12)  | - | C(13)  | 1,37(2)   |
| C(13)  | - | C(14)  | 1,39(2)   |
| C(14)  | - | C(15)  | 1,38(2)   |
| C(15)  | - | C(16)  | 1,38(2)   |

Tabelle 3.3-4: Bindungswinkel in  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$  in  $^\circ$ 

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3 | Winkel    |
|--------|---|--------|---|--------|-----------|
| Br(2)  | - | Hg(1)  | - | Br(1)  | 176,80(6) |
| C(1)   | - | O(1)   | - | C(2)   | 120,1(10) |
| C(3)   | - | O(2)   | - | C(4)   | 114,0(11) |
| C(5)   | - | O(3)   | - | C(6)   | 115,2(11) |
| C(7)   | - | O(4)   | - | C(8)   | 111,7(12) |
| C(9)   | - | O(5)   | - | C(10)  | 112,9(10) |
| C(12)  | - | O(6)   | - | C(11)  | 118,3(10) |

Tabelle 3.3-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in  $[10^3 \times \text{\AA}^2]$  von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$ 

| Atom  | U11   | U22   | U33    | U23    | U13   | U12    |
|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| Hg(1) | 35(1) | 37(1) | 35(1)  | -3(1)  | 10(1) | 1(1)   |
| Br(1) | 45(1) | 45(1) | 52(1)  | -12(1) | 12(1) | 6(1)   |
| Br(2) | 56(1) | 46(1) | 66(1)  | -20(1) | 22(1) | -2(1)  |
| C(1)  | 44(6) | 25(5) | 43(6)  | 1(5)   | 18(5) | -7(5)  |
| O(1)  | 36(4) | 60(6) | 38(4)  | 2(4)   | 5(4)  | 9(4)   |
| C(2)  | 62(9) | 32(7) | 56(8)  | 16(6)  | 9(7)  | 5(6)   |
| C(3)  | 52(8) | 63(9) | 35(7)  | 3(6)   | 0(6)  | 2(7)   |
| O(2)  | 37(4) | 41(5) | 46(5)  | -3(4)  | 6(4)  | -2(4)  |
| C(4)  | 58(9) | 41(7) | 40(7)  | -4(6)  | -6(6) | -1(6)  |
| C(5)  | 40(7) | 30(7) | 76(10) | -6(7)  | 0(6)  | 2(6)   |
| O(3)  | 31(4) | 52(6) | 48(5)  | -1(4)  | 9(4)  | 10(4)  |
| C(6)  | 41(7) | 51(9) | 73(10) | -5(8)  | 18(7) | 7(7)   |
| C(7)  | 45(7) | 60(9) | 65(9)  | -18(8) | 28(7) | -16(7) |
| O(4)  | 42(5) | 47(5) | 55(5)  | -5(5)  | 17(4) | 5(4)   |
| C(8)  | 58(8) | 46(8) | 50(8)  | 14(7)  | 18(6) | 4(7)   |
| C(9)  | 51(8) | 57(9) | 40(7)  | -6(6)  | 17(6) | -1(7)  |
| O(5)  | 48(5) | 35(5) | 34(4)  | 0(4)   | 9(4)  | -8(4)  |
| C(10) | 57(8) | 30(6) | 43(7)  | -4(5)  | 10(6) | -9(6)  |
| C(11) | 35(6) | 27(6) | 41(6)  | 2(5)   | -3(5) | 1(5)   |
| O(6)  | 33(4) | 40(5) | 37(4)  | 0(4)   | 5(3)  | -1(4)  |
| C(12) | 30(5) | 36(7) | 48(7)  | -1(5)  | 10(5) | 0(5)   |
| C(13) | 37(6) | 43(8) | 73(10) | 11(7)  | 19(6) | -7(6)  |
| C(14) | 49(8) | 40(8) | 86(11) | 6(8)   | 35(8) | 8(7)   |
| C(15) | 50(8) | 53(9) | 70(9)  | -3(8)  | 31(7) | -9(7)  |
| C(16) | 51(8) | 49(8) | 48(7)  | 0(7)   | 19(6) | -7(7)  |

Tabelle 3.3-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$

| Atom   | x/a       | y/b       | z/c     | U(eq) |
|--------|-----------|-----------|---------|-------|
| H(2A)  | 3148(12)  | 5111(17)  | 4955(8) | 80    |
| H(2B)  | 2437(12)  | 5749(17)  | 5418(8) | 80    |
| H(3A)  | 1458(12)  | 4105(22)  | 4468(7) | 80    |
| H(3B)  | 2141(12)  | 2568(22)  | 4827(7) | 80    |
| H(4A)  | 347(12)   | 1482(19)  | 4811(7) | 80    |
| H(4B)  | -289(12)  | 3164(19)  | 4615(7) | 80    |
| H(5A)  | -515(11)  | 3218(17)  | 5749(8) | 80    |
| H(5B)  | -1155(11) | 1763(17)  | 5296(8) | 80    |
| H(6A)  | -1005(12) | -248(21)  | 6240(8) | 80    |
| H(6B)  | -645(12)  | 1349(21)  | 6690(8) | 80    |
| H(7A)  | -19(11)   | -1100(21) | 7287(8) | 80    |
| H(7B)  | 676(11)   | -1444(21) | 6778(8) | 80    |
| H(8A)  | 2219(12)  | -1524(19) | 7737(7) | 80    |
| H(8B)  | 1612(12)  | -936(19)  | 8270(7) | 80    |
| H(9A)  | 2670(11)  | 1673(20)  | 8370(7) | 80    |
| H(9B)  | 3370(11)  | 121(20)   | 8699(7) | 80    |
| H(10A) | 4926(12)  | 1412(17)  | 8508(7) | 80    |
| H(10B) | 4287(12)  | 2936(17)  | 8105(7) | 80    |
| H(11A) | 5874(10)  | 2248(15)  | 7772(6) | 80    |
| H(11B) | 5306(10)  | 568(15)   | 7478(6) | 80    |
| H(13)  | 6346(11)  | 1025(19)  | 6797(8) | 80    |
| H(14)  | 6809(12)  | 672(19)   | 5785(9) | 80    |
| H(15)  | 5771(12)  | 1849(20)  | 4781(9) | 80    |
| H(16)  | 4223(12)  | 3320(19)  | 4781(7) | 80    |

### 3.4. [Hg(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>]

#### 3.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Eine 0,012 molare methanolische Quecksilber(II)chlorid-Lösung wurde in einem Reagenzglas vorsichtig mit einer 0,012 molaren methanolischen Benzo-[18]Krone-6-Lösung überschichtet. Nach 45 Tagen waren farblose, klare Einkristalle mit glatten, glänzenden Oberflächen entstanden.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % |
|---------------|--------|--------|
| theoretisch   | 32,92  | 4,14   |
| experimentell | 32,94  | 5,40   |

#### 3.4.2 Diffraktometermessung

Ein Einkristall der ungefähren Abmessungen (0,7 x 0,2 x 0,25) mm wurde für die Messung am Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2<sub>1</sub> ausgewählt. Die Messung erfolgte unter Verwendung von monochromatischer Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung. Anhand von 25 Koordinatenpaaren der stärksten Reflexe der Drehkristallaufnahme wurde eine orthorhombische Elementarzelle bestimmt. Die Messung erfolgte im Bereich von  $0 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 20$ ,  $0 \leq l \leq 21$  von  $0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ . Insgesamt wurden 1698 Reflexe gemessen, die im Anschluß an die Messung einer Datenreduktion mit Hilfe des Programms XDISK unterzogen wurden.

### 3.4.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion lagen ebenfalls 1698 Reflexe vor, von denen durch die Bedingung  $F_o \geq 4\sigma F_o$  1648 zur Auswertung und Strukturbestimmung herangezogen wurden.

Die Gitterparameter betragen  $a = 8,084(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,516(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,90(2) \text{ \AA}$  und beschreiben eine orthorhombische Elementarzelle.

Anhand der systematischen Auslöschungen  $h00$ ,  $0k0$ , und  $00l$  ergab sich als Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

Aus dem gemessenen Volumen von  $2120(3) \text{ \AA}^3$  ergab sich mit 25 Nichtwasserstoffatomen in der Verbindung eine Zahl von 4 Formeleinheiten. Mit Hilfe der Patterson-Synthese wurden die Schweratome Quecksilber und Chlor auf allgemeinen Lagen bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthese wurden die allgemeinen Lagen der restlichen Nichtwasserstoffatome bestimmt. Die Wasserstoffpositionen wurden dem Strukturmodell durch Eingabe des HFIX-Befehls unter Annahme konstanter C-H-Abstände von  $0,97 \text{ \AA}$  mit isotropen Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$  hinzugefügt. Die erhaltenen Atompositionen wurden zunächst isotrop verfeinert, anschließend einer Absorptionskorrektur mittels des Programms DIFABS unterzogen und zuletzt anisotrop verfeinert.

Die Strukturverfeinerung ergab für 1648 Reflexe einen R-Wert von 0,0399 bzw. einen  $wR2$ -Wert von 0,0818. Die Restelektronendichte beträgt  $0,611 \text{ e/\AA}^3$ .

Zur Ermittlung der Raumgruppe wurden die International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[67]</sup> verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-93<sup>[57]</sup>.



### 3.4.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

In den Tabellen 3.4-1 bis 3.4-6 befinden sich Angaben zur Kristallstruktur.

Der Komplex  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

Wie auch in allen anderen hier aufgeführten Verbindungen besteht die Struktur aus nahezu linearen  $\text{HgCl}_2$ -Einheiten, die in die Mitte des Makrocyclus eingefügt sind. Das Quecksilberatom besetzt das Zentrum der Kronenetherebene. Der Winkel  $\text{Cl}(1)\text{-Hg}(1)\text{-Cl}(2)$  beträgt  $177,5(2)^\circ$ . Damit ist dieser Winkel dem Winkel  $\text{I}(1)\text{-Hg}(1)\text{-I}(2)$  mit  $177,4(3)^\circ$  und  $\text{Br}(1)\text{-Hg}(1)\text{-Br}(2)$  von  $176,80(6)^\circ$  mit dem jeweils gleichen Liganden  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$  sehr ähnlich. Alle Winkel weichen, bedingt durch den Benzoring vom Idealwert  $180^\circ$  ab, den man in den Verbindungen  $[\text{HgX}_2(18\text{-Krone-6})]$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  findet <sup>[28]</sup>.

Die  $\text{Hg-Cl}$ -Abstände betragen für  $\text{Hg}(1)\text{-Cl}(1)$   $2,343(6)$  Å und für  $\text{Hg}(1)\text{-Cl}(2)$   $2,350(5)$  Å und sind damit erwartungsgemäß etwas niedriger als die  $\text{Hg-Br}$ -Abstände in der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$ , (7), die für  $\text{Hg}(1)\text{-Br}(1)$   $2,449(2)$  Å, für  $\text{Hg}(1)\text{-Br}(2)$   $2,446(2)$  Å betragen. In der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$  <sup>[20]</sup> beträgt der  $\text{Hg-Cl}$ -Abstand  $2,314(1)$  Å und ist etwas niedriger als in der Titelverbindung.

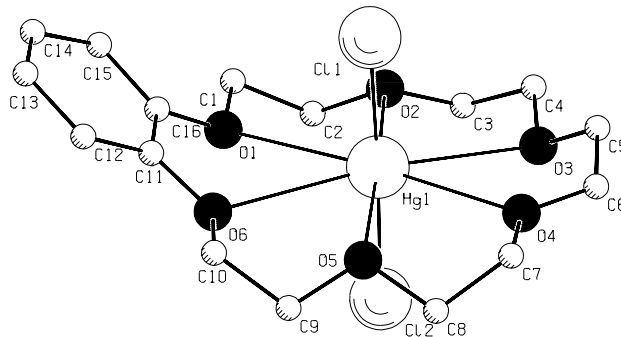


Abb. 3.4-1: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$

Innerhalb der Kronenetherebene ist das Quecksilberatom von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, so daß sich für Quecksilber die Koordinationszahl acht ergibt.

Innerhalb der Kronenetherebene befindet sich das Quecksilberatom  $\text{Hg1}$  etwas weiter entfernt von den Sauerstoffatomen  $\text{O1}$  und  $\text{O6}$  mit  $2,880(11)$  Å und  $2,880(13)$  Å

sowie etwas näher an den gegenüberliegenden Sauerstoffatomen O3 und O4 mit 2,810(14) Å und 2,790(14) Å. Die Abweichung vom Ringzentrum ist in der Titelverbindung geringer als in der Komplexverbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$ , (7). Der Benzoring ist in Bezug auf die Kronenetherebene um  $34,2^\circ$  abgewinkelt.

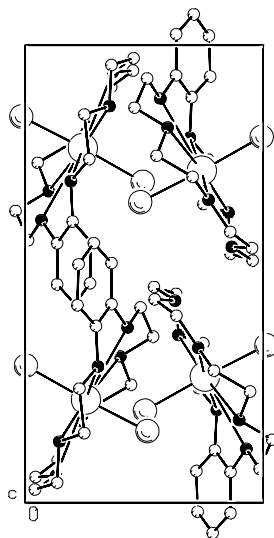


Abb. 3.4-2: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$

Tabelle 3.4-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$ 

|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{HgO}_6$                              |
| Molmasse [g/mol]                                    | 583,84   |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 4  |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,7 x 0,25 x 0,2   |
| Gitterkonstanten [Å], [°]                           | a = 8,084(7), b = 15,516(14),<br>c = 16,90(2),<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90$ |
| systematische Auslöschungen                         | h00, 0k0, 00l  |
| Kristallsystem                                      | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | $P 2_1 2_1 2_1$  |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 1,829  |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                           | 2120(3)  |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)   |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 7,537  |
| F(000)  | 1128   |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>   |
| Meßbereich  | $3 \leq 2\theta \leq 55$   |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$   |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 1698   |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 1698   |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 1648   |
| Korrekturen   | Lorentz-, Polarisations- und<br>Absorptionskorrektur (DIFABS)                    |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop   |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000  |
| Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]            | 0,611  |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 226  |
| Gütefaktor R,                                       | 0,0399   |
| wR2   | 0,0818   |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,000 \cdot P)^2 + 20,05 \cdot P]$                     |

Tabelle 3.4-2: Atompositionen in [ $10^4$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$

| Atom  | x/a      | y/b      | z/c       | U(eq)   |
|-------|----------|----------|-----------|---------|
| Hg(1) | 2565(1)  | 2250(1)  | 7960(1)   | 53(1)   |
| Cl(1) | 47(7)    | 2993(3)  | 7871(4)   | 86(2)   |
| Cl(2) | 5150(6)  | 1564(3)  | 8048(3)   | 61(1)   |
| O(1)  | 3068(14) | 2975(7)  | 9508(6)   | 53(3)   |
| C(01) | 2294(23) | 2495(10) | 10147(9)  | 51(5)   |
| C(02) | 2499(33) | 1520(9)  | 9957(9)   | 60(5)   |
| O(2)  | 1447(15) | 1336(8)  | 9264(7)   | 55(3)   |
| C(03) | 1360(25) | 438(11)  | 9092(12)  | 63(6)   |
| C(04) | 427(25)  | 289(12)  | 8349(11)  | 69(6)   |
| O(3)  | 1311(17) | 589(9)   | 7664(8)   | 71(4)   |
| C(05) | 454(31)  | 559(14)  | 6952(14)  | 98(8)   |
| C(06) | 1373(34) | 917(20)  | 6286(11)  | 121(12) |
| O(4)  | 2282(25) | 1617(10) | 6424(8)   | 100(5)  |
| C(07) | 2949(37) | 2117(15) | 5804(10)  | 96(10)  |
| C(08) | 4463(26) | 2575(13) | 6079(10)  | 69(6)   |
| O(5)  | 4005(17) | 3193(8)  | 6661(6)   | 63(3)   |
| C(09) | 5392(25) | 3627(12) | 6992(11)  | 70(6)   |
| C(10) | 4863(30) | 4266(13) | 7593(12)  | 74(6)   |
| O(6)  | 4308(16) | 3828(8)  | 8299(7)   | 57(3)   |
| C(11) | 3645(20) | 4333(10) | 8889(9)   | 43(4)   |
| C(12) | 3642(21) | 5234(10) | 8917(11)  | 50(4)   |
| C(13) | 2897(27) | 5669(10) | 9550(10)  | 64(7)   |
| C(14) | 2263(40) | 5206(12) | 10170(10) | 73(7)   |
| C(15) | 2211(23) | 4313(10) | 10172(9)  | 47(5)   |
| C(16) | 2988(19) | 3860(10) | 9547(9)   | 44(4)   |

Tabelle 3.4-3: Bindungslängen in  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   |
|--------|---|--------|-----------|
| Hg(1)  | - | Cl(1)  | 2,343(6)  |
| Hg(1)  | - | Cl(2)  | 2,350(5)  |
| Hg(1)  | - | O(1)   | 2,877(11) |
| Hg(1)  | - | O(2)   | 2,772(12) |
| Hg(1)  | - | O(3)   | 2,815(14) |
| Hg(1)  | - | O(4)   | 2,786(14) |
| Hg(1)  | - | O(5)   | 2,879(13) |
| Hg(1)  | - | O(6)   | 2,882(13) |
| O(1)   | - | C(16)  | 1,38(2)   |
| O(1)   | - | C(01)  | 1,45(2)   |
| C(01)  | - | C(02)  | 1,56(2)   |
| C(02)  | - | O(2)   | 1,48(2)   |
| O(2)   | - | C(03)  | 1,42(2)   |
| C(03)  | - | C(04)  | 1,48(2)   |
| C(04)  | - | O(3)   | 1,44(2)   |
| O(3)   | - | C(05)  | 1,39(2)   |
| C(05)  | - | C(06)  | 1,46(3)   |
| C(06)  | - | O(4)   | 1,33(3)   |
| O(4)   | - | C(07)  | 1,41(2)   |
| C(07)  | - | C(08)  | 1,49(3)   |
| C(08)  | - | O(5)   | 1,42(2)   |
| O(5)   | - | C(09)  | 1,42(2)   |
| C(09)  | - | C(10)  | 1,48(2)   |
| C(10)  | - | O(6)   | 1,45(2)   |
| O(6)   | - | C(11)  | 1,38(2)   |
| C(11)  | - | C(12)  | 1,40(2)   |
| C(11)  | - | C(16)  | 1,44(2)   |
| C(12)  | - | C(13)  | 1,40(2)   |
| C(13)  | - | C(14)  | 1,37(3)   |
| C(14)  | - | C(15)  | 1,39(2)   |
| C(15)  | - | C(16)  | 1,42(2)   |

Tabelle 3.4-4: Bindungswinkel in  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$  in  $[\text{^\circ}]$

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3 | Winkel    |
|--------|---|--------|---|--------|-----------|
| Cl(1)  | - | Hg(1)  | - | Cl(2)  | 177,5(2)  |
| C(16)  | - | O(1)   | - | C(01)  | 117,1(12) |
| C(03)  | - | O(2)   | - | C(02)  | 112,2(13) |
| C(05)  | - | O(3)   | - | C(04)  | 116(2)    |
| C(06)  | - | O(4)   | - | C(07)  | 122(2)    |
| C(08)  | - | O(5)   | - | C(09)  | 112,7(14) |
| C(11)  | - | O(6)   | - | C(10)  | 116,8(13) |
| C(12)  | - | C(11)  | - | C(16)  | 119(2)    |
| C(11)  | - | C(12)  | - | C(13)  | 121(2)    |
| C(14)  | - | C(13)  | - | C(12)  | 120(2)    |
| C(13)  | - | C(14)  | - | C(15)  | 122(2)    |
| C(14)  | - | C(15)  | - | C(16)  | 119(2)    |
| O(1)   | - | C(16)  | - | C(15)  | 124(2)    |
| O(1)   | - | C(16)  | - | C(11)  | 117,1(14) |
| C(15)  | - | C(16)  | - | C(11)  | 119,3(14) |

Tabelle 3.4-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$

| Atom  | U11     | U22     | U33     | U23     | U13     | U12     |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Hg(1) | 54(1)   | 53(1)   | 53(1)   | 2(1)    | -2(1)   | -1(1)   |
| Cl(1) | 67(3)   | 83(4)   | 107(4)  | 16(3)   | -10(4)  | 15(3)   |
| Cl(2) | 61(3)   | 64(3)   | 58(3)   | -1(2)   | -1(3)   | 9(2)    |
| O(1)  | 62(8)   | 53(7)   | 45(6)   | 2(5)    | 13(6)   | -2(6)   |
| C(01) | 28(9)   | 60(9)   | 65(9)   | 8(7)    | 6(9)    | -22(9)  |
| C(02) | 58(11)  | 53(9)   | 68(10)  | 28(8)   | 20(15)  | 47(13)  |
| O(2)  | 58(8)   | 50(7)   | 58(7)   | 6(6)    | -3(7)   | 1(6)    |
| C(03) | 64(13)  | 39(9)   | 85(14)  | -8(9)   | -4(12)  | -19(10) |
| C(04) | 63(13)  | 64(12)  | 79(14)  | -9(11)  | 8(12)   | -30(11) |
| O(3)  | 63(9)   | 80(10)  | 70(9)   | -10(8)  | -7(8)   | -17(8)  |
| C(05) | 99(19)  | 84(15)  | 110(19) | -28(16) | -33(18) | -33(15) |
| C(06) | 120(23) | 215(34) | 29(10)  | 3(16)   | -7(13)  | -75(24) |
| O(4)  | 103(14) | 124(12) | 72(9)   | -25(9)  | -4(12)  | -57(15) |
| C(07) | 157(30) | 101(17) | 31(8)   | 6(10)   | -6(14)  | -15(21) |
| C(08) | 87(14)  | 84(15)  | 36(9)   | -14(9)  | -9(10)  | 18(12)  |
| O(5)  | 74(9)   | 69(8)   | 46(7)   | -5(6)   | 21(7)   | 3(8)    |
| C(09) | 85(14)  | 72(12)  | 52(10)  | -16(11) | 24(12)  | -37(11) |
| C(10) | 75(14)  | 77(14)  | 70(13)  | -13(12) | -2(12)  | 6(13)   |
| O(6)  | 62(8)   | 55(7)   | 55(7)   | -4(6)   | 12(7)   | 3(7)    |
| C(11) | 44(10)  | 45(9)   | 41(8)   | 2(7)    | 3(8)    | -24(8)  |
| C(12) | 41(10)  | 47(9)   | 63(11)  | 18(9)   | -8(9)   | -17(8)  |
| C(13) | 90(20)  | 33(7)   | 69(11)  | -17(8)  | 3(12)   | 7(10)   |
| C(14) | 94(20)  | 76(12)  | 50(9)   | -14(9)  | -9(15)  | -1(17)  |
| C(15) | 37(13)  | 56(9)   | 48(8)   | -8(8)   | -8(8)   | -10(9)  |
| C(16) | 37(10)  | 44(8)   | 50(9)   | -2(8)   | -11(7)  | 3(7)    |

Tabelle 3.4-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$

| Atom   | x/a      | y/b      | z/c       | U(eq) |
|--------|----------|----------|-----------|-------|
| H(01A) | 1131(23) | 2642(10) | 10185(9)  | 80    |
| H(01B) | 2822(23) | 2632(10) | 10647(9)  | 80    |
| H(02A) | 3647(33) | 1389(9)  | 9839(9)   | 80    |
| H(02B) | 2155(33) | 1173(9)  | 10405(9)  | 80    |
| H(03A) | 819(25)  | 140(11)  | 9525(12)  | 80    |
| H(03B) | 2470(25) | 207(11)  | 9039(12)  | 80    |
| H(04A) | 210(25)  | -323(12) | 8293(11)  | 80    |
| H(04B) | -629(25) | 583(12)  | 8380(11)  | 80    |
| H(05A) | -575(31) | 875(14)  | 7010(14)  | 80    |
| H(05B) | 177(31)  | -36(14)  | 6835(14)  | 80    |
| H(06A) | 2100(34) | 471(20)  | 6083(11)  | 80    |
| H(06B) | 589(34)  | 1054(20) | 5870(11)  | 80    |
| H(07A) | 2135(37) | 2533(15) | 5627(10)  | 80    |
| H(07B) | 3224(37) | 1747(15) | 5360(10)  | 80    |
| H(08A) | 5239(26) | 2166(13) | 6303(10)  | 80    |
| H(08B) | 4994(26) | 2861(13) | 5636(10)  | 80    |
| H(09A) | 6000(25) | 3918(12) | 6575(11)  | 80    |
| H(09B) | 6125(25) | 3209(12) | 7236(11)  | 80    |
| H(10A) | 5780(30) | 4644(13) | 7721(12)  | 80    |
| H(10B) | 3971(30) | 4616(13) | 7381(12)  | 80    |
| H(12)  | 4138(21) | 5547(10) | 8512(11)  | 80    |
| H(13)  | 2834(27) | 6267(10) | 9549(10)  | 80    |
| H(14)  | 1851(40) | 5502(12) | 10606(10) | 80    |
| H(15)  | 1676(23) | 4017(10) | 10577(9)  | 80    |



### 3.5 [Cd(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)Br<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O

#### 3.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Einkristallsynthese dieser Verbindung erfolgte durch Diffusion. Dazu wurde eine Lösung von CdBr<sub>2</sub> in Wasser (c = 0,004 mol/l) mit einer Lösung von C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (Benzo-[18]Krone-6) in Methanol (c = 0,004 mol/l) in einem Reagenzglas überschichtet. Durch Diffusion hatten sich nach 29 Tagen weiße, sehr klare Einkristalle mit glänzenden, glatten Flächen und Kanten der Größe 0,6 x 0,5 x 0,4 mm gebildet.

Die CHN-Analyse ergab folgende Gewichtsanteile:

|               | C in % | H in % |
|---------------|--------|--------|
| theoretisch   | 32,97  | 4,14   |
| experimentell | 32,16  | 2,13   |

#### 3.5.2 Diffraktometermessung

Die Messung des Kristalls erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2<sub>1</sub> unter Verwendung monochromatischer Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung. Für die Messung wurde ein optisch einwandfreier Kristall der ungefähren Abmessungen 0,6 x 0,5 x 0,4 mm unter dem Mikroskop ausgewählt. Anhand von 25 Koordinatenpaaren der stärksten Reflexe der Drehkristallaufnahme wurde eine orthorhombische Elementarzelle bestimmt. Die Berechnung der Zellkonstanten erfolgte durch kleinste Fehlerquadratanpassung an die 2θ-Werte der ausgewählten Reflexe. Die Messung erfolgte im Bereich von 0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 20 von 0° ≤ 2θ ≤ 55°. Insgesamt wurden 2031 Reflexe gemessen, die im Anschluß an die Messung einer Datenreduktion mit Hilfe des Programms XDISK unterzogen wurden.

### 3.5.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion verblieben 2030 Reflexe, von denen durch die Bedingung  $F_o \geq 4\sigma F_o$  1980 zur Auswertung und Strukturbestimmung herangezogen wurden.

Die Gitterparameter betragen  $a = 8,011(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,806(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,632(8) \text{ \AA}$ . Alle Winkel betragen  $90^\circ$  und beschreiben eine orthorhombische Elementarzelle. Anhand der systematischen Auslöschungen  $00l$  für  $l = 2n + 1$ ,  $h00$  für  $h = 2n + 1$  und  $0k0$  für  $k = 2n + 1$  ergab sich als Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

Das Volumen beträgt  $2106(2) \text{ \AA}^3$ . Mit 26 Nichtwasserstoffatomen in der Elementarzelle ergab sich eine Zahl von 4 Formeleinheiten. Die Positionen der Schweratome Cadmium und Brom wurden mittels Patterson-Methode, die er restlichen Nichtwasserstoffatome durch Differenz-Fouriersynthese ermittelt. Die Wasserstoffpositionen wurden dem Strukturmodell durch Eingabe des HFIX-Befehls unter Annahme konstanter C-H-Abstände von  $0,97 \text{ \AA}$  mit isotropen Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$  hinzugefügt. Die erhaltenen Atompositionen wurden zunächst isotrop verfeinert. Anschließend wurde eine Absorptionskorrektur mittels des Programms DIFABS durchgeführt, die allerdings nur eine unwesentliche Verbesserung des R-Wertes ergab, jedoch die Restelektronendichte beeinflusste.

Die anisotrope Strukturverfeinerung ergab für 1980 Reflexe einen R-Wert von 0,0539 bzw. einen  $wR2$ -Wert von 0,1451. Die Restelektronendichte beträgt  $0,725 \text{ e/\AA}^3$ .

Zur Ermittlung der Raumgruppe wurden die International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[67]</sup> verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-93<sup>[57]</sup>.

### 3.5.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

In den Tabellen 3.5-1 bis 3.5-6 befinden sich Angaben zur Kristallstruktur.

Der Komplex  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ .

Die Struktur besteht aus nahezu linearen  $\text{CdBr}_2$ -Einheiten, die in die Mitte des Makrocyclus eingefügt sind, wobei der Winkel  $\text{Br}(1)\text{-Cd}(1)\text{-Br}(2)$  von  $170,18(6)^\circ$  der bisher kleinste Winkel im Vergleich zu anderen Benzo-[18]Krone-6-Verbindungen ist. In der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$ , (7), beträgt der Winkel  $\text{Br}(1)\text{-Hg}(1)\text{-Br}(2)$   $176,80(6)^\circ$  und in der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{I}_2]$  <sup>[25]</sup>  $177,4(33)^\circ$ , wohingegen der Winkel bei Kronenethern ohne Benzo-Ring, wie zum Beispiel in der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{I}_2]$  <sup>[28]</sup>, genau  $180^\circ$  beträgt.

In der Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (10), beträgt der Winkel  $\text{Cl}1\text{-Cd}1\text{-Cl}2$   $171,0(6)^\circ$ . Er ist etwas größer als in der Titelverbindung, jedoch sind beide Winkel der Cadmiumkomplexverbindungen deutlich geringer als die der entsprechenden Komplexverbindungen mit Quecksilber als Zentralatom.

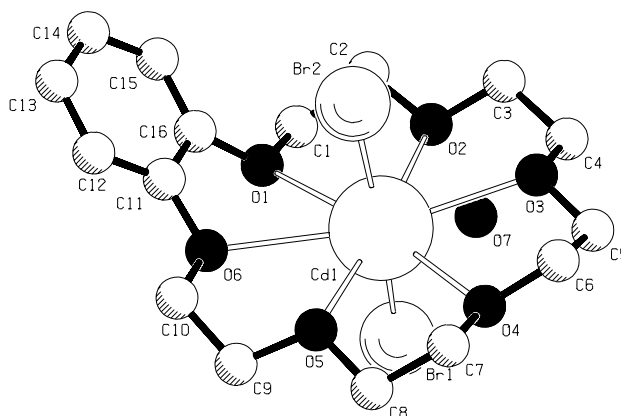


Abb. 3.5-1: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Das Cadmiumatom sitzt inmitten der Kronenetherebene und ist innerhalb dieser Ebene von sechs Sauerstoffatomen koordiniert sowie senkrecht dazu von zwei Bromatomen, so daß sich für Cadmium die Koordinationszahl acht ergibt. Das Cadmiumatom  $\text{Cd}(1)$  sitzt auf einer allgemeinen Lage und weist Bindungsabstände zu den Bromatomen von jeweils  $2,501(2) \text{ \AA}$  auf. Sie sind symmetriebedingt gleich. Die Abstände  $\text{Cd}(1)\text{-O}$  liegen zwischen  $2,581(10) \text{ \AA}$  und  $2,856(10) \text{ \AA}$ . Die großen

Differenzen weisen darauf hin, daß sich das Cadmiumatom Cd1 auch in dieser Verbindung weiter weg vom Benzoring und damit von den Sauerstoffatomen O1 und O6 mit 2,856(10) Å bzw. 2,855(10) Å befindet sowie analog näher an den gegenüberliegenden Sauerstoffatomen O3 und O4, deren Abstände zu Cd1 2,657(10) Å bzw. 2,581(10) Å betragen.

In der Titelverbindung liegt neben der größten Abweichung aus der Kronenetherebene auch die größte Abweichung des Bindungswinkels Br1-Cd1-Br2 vom Idealwert 180° mit 170,18(6)° vor.

Der Benzoring, der gegenüber der Ausgleichsebene durch die Ringatome des Kronenethers abgewinkelt ist, nimmt zu dieser Ebenennormale einen Winkel von 42,5° ein. In der Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (10), ist der Benzoring zur Ebenennormale um 43,0° abgewinkelt.

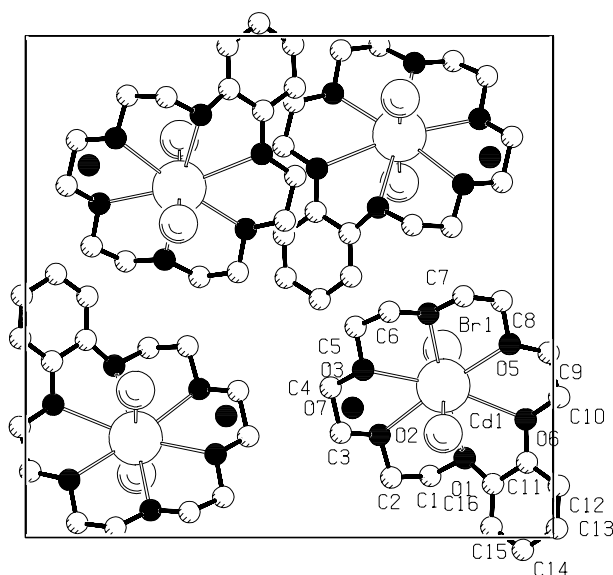


Abb. 3.5-2: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 3.5-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{CdO}_7$                                       |
| Molmasse [g/mol]                                    | 602,59  |
| Anzahl der Formeleinheiten                          | 4   |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,6 x 0,5 x 0,4   |
| Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ], [ $^\circ$ ]     | $a = 8,011(2)$ , $b = 15,806(9)$ ,<br>$c = 16,632(8)$ ,<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90$ |
| systematische Auslöschungen                         | 00l, h00, 0k0   |
| Kristallsystem                                      | orthorhombisch  |
| Raumgruppe  | $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$  |
| Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]      | 1,901   |
| Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]                          | 2106(2)   |
| Meßtemperatur [K]                                   | 293(2)  |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                         | $\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 4,864   |
| F(000)  | 1184  |
| Meßgerät  | Syntex P2 <sub>1</sub>  |
| Meßbereich  | $0 \leq 2\theta \leq 55$  |
| Abtastmodus   | $\omega - 2\theta$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                       | 2031  |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                     | 2030  |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                     | 1980  |
| Korrekturen   | Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (DIFABS)                                |
| Verfeinerung  | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop  |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]              | 0,000   |
| Restelektronendichte [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]    | 0,725   |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                   | 235   |
| Gütefaktor R,                                       | 0,0539  |
| wR2   | 0,1451  |
| Wichtung  | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0528 \cdot P)^2 + 23,52 \cdot P]$                             |

Tabelle 3.5-2: Atompositionen in [10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in [10<sup>3</sup> x Å<sup>2</sup>] von [Cd(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)Br<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O

| Atom  | x/a      | y/b      | z/c      | U(eq)  |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| Cd(1) | 2320(1)  | 1977(1)  | 7914(1)  | 38(1)  |
| Br(1) | -454(2)  | 1250(1)  | 7899(1)  | 44(1)  |
| Br(2) | 4810(2)  | 2932(1)  | 7914(1)  | 49(1)  |
| O(1)  | 354(13)  | 3422(6)  | 8322(6)  | 42(2)  |
| O(2)  | 922(14)  | 2959(7)  | 6707(6)  | 47(3)  |
| O(3)  | 3159(16) | 1655(6)  | 6399(6)  | 50(3)  |
| O(4)  | 3736(14) | 540(6)   | 7631(6)  | 48(3)  |
| O(5)  | 3309(13) | 1146(6)  | 9174(6)  | 43(2)  |
| O(6)  | 1731(13) | 2646(6)  | 9477(6)  | 39(2)  |
| C(1)  | -572(18) | 3776(10) | 7668(8)  | 46(4)  |
| C(2)  | 519(23)  | 3806(9)  | 6931(8)  | 47(4)  |
| C(3)  | 1773(25) | 2915(11) | 5974(9)  | 60(5)  |
| C(4)  | 2153(26) | 2014(13) | 5781(10) | 68(6)  |
| C(5)  | 3565(25) | 804(9)   | 6254(10) | 54(4)  |
| C(6)  | 4675(21) | 502(9)   | 6895(10) | 54(4)  |
| C(7)  | 4613(24) | 193(10)  | 8298(10) | 61(5)  |
| C(8)  | 3537(24) | 289(11)  | 9022(10) | 55(4)  |
| C(9)  | 2385(22) | 1316(9)  | 9911(8)  | 46(3)  |
| C(10) | 2538(21) | 2202(9)  | 10112(8) | 45(4)  |
| C(11) | 1878(15) | 3506(8)  | 9501(7)  | 30(3)  |
| C(12) | 2611(19) | 3970(9)  | 10104(8) | 38(3)  |
| C(13) | 2702(21) | 4820(11) | 10071(8) | 51(4)  |
| C(14) | 1980(23) | 5250(10) | 9425(9)  | 53(4)  |
| C(15) | 1213(19) | 4797(8)  | 8830(8)  | 37(3)  |
| C(16) | 1121(18) | 3940(9)  | 8859(8)  | 36(3)  |
| O(7)  | 2778(25) | 2419(11) | 6198(9)  | 102(6) |

Tabelle 3.5-3: Bindungslängen in  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand |
|--------|---|--------|-----------|--------|---|--------|---------|
| Cd(1)  | - | Br(2)  | 2,501(2)  | O(5)   | - | C(8)   | 1,39(2) |
| Cd(1)  | - | Br(1)  | 2,501(2)  | O(5)   | - | C(9)   | 1,46(2) |
| Cd(1)  | - | O(1)   | 2,856(10) | O(6)   | - | C(11)  | 1,36(2) |
| Cd(1)  | - | O(2)   | 2,774(11) | O(6)   | - | C(10)  | 1,42(2) |
| Cd(1)  | - | O(3)   | 2,657(10) | C(1)   | - | C(2)   | 1,51(2) |
| Cd(1)  | - | O(4)   | 2,581(10) | C(3)   | - | C(4)   | 1,49(2) |
| Cd(1)  | - | O(5)   | 2,597(10) | C(5)   | - | C(6)   | 1,47(2) |
| Cd(1)  | - | O(6)   | 2,855(10) | C(7)   | - | C(8)   | 1,49(2) |
| O(1)   | - | C(16)  | 1,36(2)   | C(9)   | - | C(10)  | 1,44(2) |
| O(1)   | - | C(1)   | 1,43(2)   | C(11)  | - | C(12)  | 1,37(2) |
| O(2)   | - | C(3)   | 1,40(2)   | C(11)  | - | C(16)  | 1,41(2) |
| O(2)   | - | C(2)   | 1,43(2)   | C(12)  | - | C(13)  | 1,35(2) |
| O(3)   | - | C(5)   | 1,40(2)   | C(13)  | - | C(14)  | 1,40(2) |
| O(3)   | - | C(4)   | 1,42(2)   | C(14)  | - | C(15)  | 1,37(2) |
| O(4)   | - | C(7)   | 1,42(2)   | C(15)  | - | C(16)  | 1,36(2) |
| O(4)   | - | C(6)   | 1,44(2)   |        |   |        |         |

Tabelle 3.5-4: Bindungswinkel in  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  in [°]

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3 | Winkel    |
|--------|---|--------|---|--------|-----------|
| Br(2)  | - | Cd(1)  |   | Br(1)  | 170,18(6) |
| Br(2)  | - | Cd(1)  |   | O(4)   | 100,4(3)  |
| Br(1)  | - | Cd(1)  |   | O(4)   | 89,1(3)   |
| Br(2)  | - | Cd(1)  |   | O(5)   | 93,6(2)   |
| Br(1)  | - | Cd(1)  |   | O(5)   | 92,7(2)   |
| O(4)   | - | Cd(1)  |   | O(5)   | 64,4(3)   |
| C(3)   | - | O(2)   |   | C(2)   | 112,6(12) |
| C(5)   | - | O(3)   |   | C(4)   | 112,9(14) |
| C(7)   | - | O(4)   |   | C(6)   | 112,9(12) |
| C(8)   | - | O(5)   |   | C(9)   | 113,5(11) |
| C(11)  | - | O(6)   |   | C(10)  | 115,5(11) |
| C(12)  | - | C(11)  |   | C(16)  | 118,5(12) |
| C(13)  | - | C(12)  |   | C(11)  | 121,8(13) |
| C(12)  | - | C(13)  |   | C(14)  | 119,6(13) |
| C(15)  | - | C(14)  |   | C(13)  | 119,2(13) |
| C(16)  | - | C(15)  |   | C(14)  | 121,5(14) |
| C(15)  | - | C(16)  |   | C(11)  | 119,3(13) |

Tabelle 3.5-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ]  
von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Atom  | U11     | U22     | U33    | U23    | U13    | U12    |
|-------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Cd(1) | 38(1)   | 36(1)   | 39(1)  | 4(1)   | 0(1)   | 4(1)   |
| Br(1) | 45(1)   | 49(1)   | 38(1)  | 4(1)   | 4(1)   | 14(1)  |
| Br(2) | 45(1)   | 50(1)   | 51(1)  | 0(1)   | 3(1)   | 13(1)  |
| O(1)  | 53(6)   | 40(5)   | 34(5)  | 3(4)   | 10(5)  | 7(5)   |
| O(2)  | 63(7)   | 50(6)   | 29(5)  | 2(5)   | 0(5)   | 0(5)   |
| O(3)  | 74(8)   | 41(5)3  | 6(6)   | 3(5)   | 7(6)   | 15(6)  |
| O(4)  | 54(6)   | 39(5)   | 51(6)  | 11(5)  | 9(5)   | 17(5)  |
| O(5)  | 51(6)   | 33(5)   | 45(6)  | 16(4)  | 8(5)   | 10(5)  |
| O(6)  | 45(5)   | 39(5)   | 33(5)  | 7(4)   | 7(5)   | 1(5)   |
| C(1)  | 33(6)   | 63(9)   | 41(8)  | 6(7)   | 15(6)  | 12(7)  |
| C(2)  | 68(10)  | 35(7)   | 39(9)  | 13(6)  | 1(8)   | 6(7)   |
| C(3)  | 75(11)  | 65(11)  | 40(8)  | 19(8)  | 13(8)  | 30(10) |
| C(4)  | 79(14)  | 90(13)  | 36(8)  | 15(10) | 15(9)  | 1(13)  |
| C(5)  | 83(13)  | 34(8)   | 46(9)  | 6(7)   | 6(9)   | 16(8)  |
| C(6)  | 52(9)   | 40(7)   | 68(12) | 9(7)   | 13(9)  | 14(7)  |
| C(7)  | 71(11)  | 45(8)   | 67(11) | 20(8)  | 39(10) | 13(9)  |
| C(8)  | 64(11)  | 56(10)  | 45(9)  | 19(8)  | 5(8)   | 6(9)   |
| C(9)  | 53(9)   | 47(8)   | 39(8)  | 14(7)  | 5(8)   | 2(8)   |
| C(10) | 39(7)   | 67(10)  | 27(7)  | 9(6)   | 8(7)   | 9(8)   |
| C(11) | 22(6)   | 47(7)   | 22(6)  | 1(5)   | 5(5)   | 3(5)   |
| C(12) | 41(7)5  | 2(8)    | 23(6)  | 6(6)   | 0(6)   | 3(7)   |
| C(13) | 45(8)   | 81(11)  | 28(7)  | 38(8)  | 4(7)   | 12(9)  |
| C(14) | 75(12)  | 41(7)   | 42(8)  | 13(7)  | 15(9)  | 14(8)  |
| C(15) | 53(8)   | 36(7)   | 24(6)  | 7(6)   | 5(6)   | 4(6)   |
| C(16) | 39(7)   | 48(8)   | 22(6)  | 6(6)   | 4(6)   | 1(7)   |
| O(7)  | 132(15) | 107(12) | 65(9)  | 4(9)   | 2(10)  | 2(13)  |



Tabelle 3.5-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Atom   | x/a      | y/b      | z/c      | U(eq) |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| H(1A)  | 939(18)  | 4343(10) | 7806(8)  | 80    |
| H(1B)  | 1552(18) | 3434(10) | 7562(8)  | 80    |
| H(2A)  | 65(23)   | 4086(9)  | 6495(8)  | 80    |
| H(2B)  | 1532(23) | 4121(9)  | 7044(8)  | 80    |
| H(3A)  | 2803(25) | 3236(11) | 6008(9)  | 80    |
| H(3B)  | 1092(25) | 3159(11) | 5551(9)  | 80    |
| H(4A)  | 1121(26) | 1697(13) | 5732(10) | 80    |
| H(4B)  | 2738(26) | 1982(13) | 5271(10) | 80    |
| H(5A)  | 4117(25) | 751(9)   | 5737(10) | 80    |
| H(5B)  | 2557(25) | 465(9)   | 6242(10) | 80    |
| H(6A)  | 5029(21) | 74(9)    | 6788(10) | 80    |
| H(6B)  | 5659(21) | 859(9)   | 6931(10) | 80    |
| H(7A)  | 5661(24) | 490(10)  | 8376(10) | 80    |
| H(7B)  | 4853(24) | 400(10)  | 8204(10) | 80    |
| H(8A)  | 2467(24) | 19(11)   | 8931(10) | 80    |
| H(8B)  | 4064(24) | 20(11)   | 9481(10) | 80    |
| H(9A)  | 1218(22) | 1172(9)  | 9837(8)  | 80    |
| H(9B)  | 2824(22) | 973(9)   | 10345(8) | 80    |
| H(10A) | 2000(21) | 2320(9)  | 10622(8) | 80    |
| H(10B) | 3703(21) | 2364(9)  | 10148(8) | 80    |
| H(12)  | 3055(19) | 3690(9)  | 10547(8) | 80    |
| H(13)  | 3243(21) | 5119(11) | 10476(8) | 80    |
| H(14)  | 2020(23) | 5838(10) | 9399(9)  | 80    |
| H(15)  | 744(19)  | 5082(8)  | 8396(8)  | 80    |

### 3.6 $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 3.6.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Einkristallsynthese dieser Verbindung erfolgte durch Verdunstung aus einer 0,016 mol/l methanolischen  $\text{CdCl}_2$ -Lösung und einer 0,016 mol/l methanolischen Lösung von  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (Benzo-[18]Krone-6). Durch Verdunstung des Lösungsmittels hatten sich nach 27 Tagen weiß glänzende, etwas trübe Einkristalle gebildet.

Zur Charakterisierung der Substanz konnte aufgrund zu geringer Substanzmasse weder eine CHN-Analyse durchgeführt noch ein IR-Spektrum aufgenommen werden. Für die Messung am Diffraktometer wurden einige einwandfreie Kristalle ausgewählt.

#### 3.6.2 Diffraktometermessung

Die Messung des Kristalls erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2<sub>1</sub> unter Verwendung monochromatischer  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung.

Aus den Winkellagen von 25 zentrierten Reflexen konnten die Zellkonstanten einer orthorhombischen Zelle mit einem Volumen von 2056(3) Å<sup>3</sup> sowie eine Orientierungsmatrix bestimmt werden.

Anschließend erfolgte die Messung im Bereich von  $0 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 20$ ,  $0 \leq l \leq 20$  von  $0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ . Insgesamt wurden 2263 Reflexe gemessen, die im Anschluß an die Messung einer Datenreduktion mit Hilfe des Programms XDISK unterzogen wurden.

### 3.6.3 Auswertung der Meßdaten

Nach der Datenreduktion verblieben 2263 Reflexe, von denen durch die Bedingung  $F_o \geq 4\sigma F_o$  2213 zur Auswertung und Strukturbestimmung herangezogen wurden.

Die Gitterparameter betragen  $a = 7,964(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,72(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,421(12) \text{ \AA}$ . Alle Winkel betragen  $90^\circ$  und beschreiben eine orthorhombische Elementarzelle. Anhand der systematischen Auslöschungen  $00l$  für  $l = 2n + 1$ ,  $h00$  für  $h = 2n + 1$  und  $0k0$  für  $k = 2n + 1$  ergab sich als Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

Aus dem Volumen von  $2056(3) \text{ \AA}^3$  ergab sich mit 26 Nichtwasserstoffatomen in der Verbindung eine Zahl von 4 Formeleinheiten. Mit dem Programm Sir 92 wurden die Positionen der Schweratome und ein Teil des Kronenethers ermittelt, der anschließend durch Differenz-Fouriersynthese vervollständigt wurde. In der Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  besetzen alle Atome allgemeine Lagen.

Die Lokalisierung der Wasserstoffatome erfolgte mit Hilfe von HFIX-Anweisungen unter Annahme konstanter C-H-Abstände von  $0,97 \text{ \AA}$  mit isotropen Temperaturfaktoren von  $0,08 \text{ \AA}^2$ . Die erhaltenen Atompositionen wurden zunächst isotrop verfeinert und anschließend einer Absorptionskorrektur der hkl-Werte unterzogen (DIFABS) unterzogen. Nach der anisotropen Verfeinerung und Wichtung ergab sich für 2213 Reflexe ein R-Wert von 0,0327 bzw. einen wR2-Wert von 0,0801. Die Restelektronendichte beträgt  $0,325 \text{ e/\AA}^3$ .

Zur Ermittlung der Raumgruppe wurden die International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[67]</sup> verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-93<sup>[57]</sup>.

### 3.6.4 Ergebnisse und Diskussion des Strukturmodells

In den Tabellen 3.6-1 bis 3.6-6 befinden sich die kristallographischen Daten und Angaben zur Messung.

Der Komplex  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert, wie auch der Komplex  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (9), in der Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ .

In der Verbindung sind keine speziellen Lagen vorhanden. Für Cadmium ergibt sich durch die Koordination innerhalb der Kronenetherebene zu sechs Sauerstoffatomen und senkrecht dazu zu zwei Chloratomen die Koordinationszahl acht. Die nahezu lineare Bindung  $\text{Cl}(19)\text{-Cd}(1)\text{-Cl}(2)$  schließt einen Winkel von  $171,04(6)^\circ$  ein, der ähnlich niedrig ist wie in der Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (9), in der der Bindungswinkel  $\text{Br}(1)\text{-Cd}(1)\text{-Br}(2)$   $170,18(6)^\circ$  beträgt. Die Bindungslängen  $\text{Cd}(1)\text{-Cl}(1)$  und  $\text{Cd}(1)\text{-Cl}(2)$  betragen  $2,382(2)$  und  $2,283(2)$  Å.

Das Cadmiumatom besetzt auch hier das Zentrum der Kronenetherebene und ist innerhalb dieser Kronenetherebene von sechs Sauerstoffatomen koordiniert sowie senkrecht dazu von zwei Chloratomen, so daß sich für Cadmium die Koordinationszahl acht ergibt.

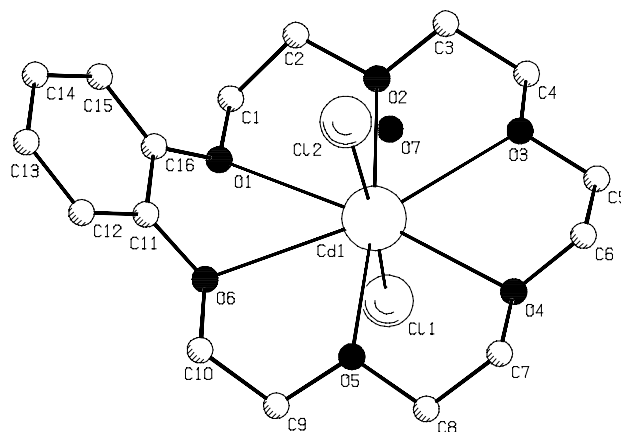


Abb. 3.6-1: Pluton-Plot<sup>[58]</sup> von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die relative Lage des Cadmiumatoms zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers ist, wie auch schon in den zuvor beschriebenen Komplexverbindungen (7), (8) und (9) mit dem Kronenether Benzo-18-Krone-6, nicht zentral, was die Folge des

unsymmetrischen Liganden mit einer Benzogruppe ist und sich in den unterschiedlichen Cd-O-Bindungslängen widerspiegelt. Die Cd-O-Abstände für O1 und O6 betragen 2,832(6) Å und 2,839(6) Å. Die der gegenüberliegenden Sauerstoffatome O3 und O4 2,661(6) Å und 2,592(5) Å. Die längeren Cd-O-Abstände werden auch hier mit den Sauerstoffatomen auf der Seite des Benzorings ausgebildet. Ursache ist der unsymmetrische Ligand, wobei der Benzoring in dieser Verbindung gegenüber der Ausgleichsebene durch die Ringatome des Kronenethers um 43,0° abgewinkelt ist.

Im Vergleich zur Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (9), ist die Deformation des Cadmiumatoms aus dem Ringzentrum etwas geringer.

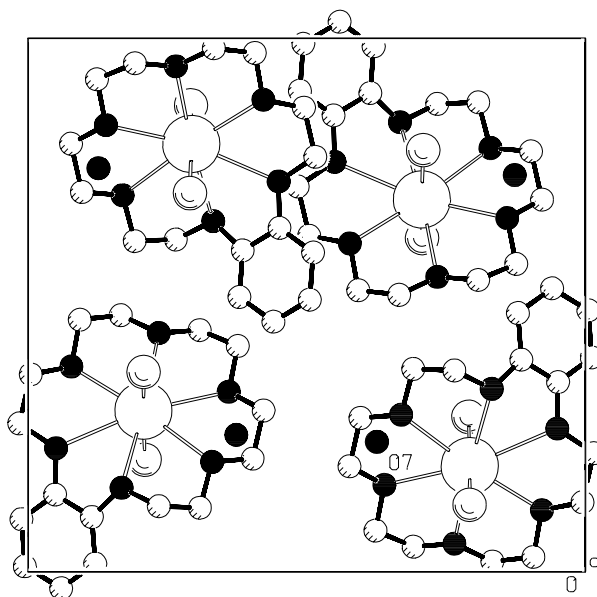


Abb. 3.6-2: Pluton-Plot <sup>[58]</sup> der Elementarzelle von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 3.6-1: Kristalldaten zur Strukturanalyse von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

|  |   |
|--|---|
| Summenformel   | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{CdCl}_2\text{O}_7$                                       |
| Molmasse [g/mol]                                     | 511,65  |
| Anzahl der Formeleinheiten                           | 4   |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,4 x 0,35 x 0,15   |
| Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ], [ $^\circ$ ]      | $a = 7,964(4)$ , $b = 15,72(2)$ ,<br>$c = 16,421(12)$ ,<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90$ |
| systematische Auslöschungen                          | h00, 0k0, 00l   |
| Kristallsystem                                       | orthorhombisch  |
| Raumgruppe   | $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$  |
| Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] | 1,653   |
| Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]                           | 2056(3)   |
| Meßtemperatur [K]                                    | 293(2)  |
| Strahlung, Wellenlänge [pm]                          | $\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,069$  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | 1,355   |
| F(000)   | 1032  |
| Meßgerät   | Syntex P2 <sub>1</sub>  |
| Meßbereich   | $3 \leq 2\theta \leq 55$  |
| Abtastmodus  | $\omega - 2\theta$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                        | 2263  |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                      | 2263  |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                      | 2213  |
| Korrekturen  | Lorentz-, Polarisations- und<br>Absorptionskorrektur (DIFABS)                             |
| Verfeinerung   | alle Nichtwasserstoffatome anisotrop  |
| max. shift / error [ $\Delta/\sigma$ ]               | 0,000   |
| Restelektronendichte [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]     | 0,325   |
| Anzahl der verfeinerten Parameter                    | 235   |
| Gütefaktor $R$ ,                                     | 0,0327  |
| wR2  | 0,0801  |
| Wichtung   | $1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0331 \cdot P)^2 + 0,00 \cdot P]$                              |

Tabelle 3.6-2: Atompositionen in [ $10^4$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Atom  | x/a       | y/b     | z/c     | U(eq)  |
|-------|-----------|---------|---------|--------|
| Cd(1) | 7723(1)   | 1981(1) | 2070(1) | 46(1)  |
| Cl(1) | 10349(2)  | 1256(1) | 2075(1) | 57(1)  |
| Cl(2) | 5349(2)   | 2904(1) | 2094(1) | 59(1)  |
| O(1)  | 9682(6)   | 3427(3) | 1677(3) | 52(1)  |
| C(1)  | 10607(9)  | 3772(5) | 2348(4) | 58(2)  |
| C(2)  | 9592(11)  | 3802(5) | 3085(4) | 65(2)  |
| O(2)  | 9127(6)   | 2943(3) | 3303(3) | 57(1)  |
| C(3)  | 8242(12)  | 2883(5) | 4031(4) | 72(2)  |
| C(4)  | 7916(11)  | 1977(5) | 4229(4) | 67(2)  |
| O(3)  | 6888(6)   | 1628(3) | 3602(3) | 55(1)  |
| C(5)  | 6448(10)  | 770(4)  | 3763(4) | 60(2)  |
| C(6)  | 5367(10)  | 470(5)  | 3080(5) | 63(2)  |
| O(4)  | 6304(6)   | 526(3)  | 2347(3) | 55(1)  |
| C(7)  | 5444(10)  | 190(5)  | 1663(5) | 67(2)  |
| C(8)  | 6499(11)  | 276(4)  | 929(5)  | 63(2)  |
| O(5)  | 6723(6)   | 1154(3) | 776(3)  | 49(1)  |
| C(9)  | 7654(9)   | 1301(4) | 48(4)   | 52(2)  |
| C(10) | 7519(9)   | 2222(4) | -158(4) | 51(2)  |
| O(6)  | 8289(6)   | 2684(3) | 501(3)  | 44(1)  |
| C(11) | 8153(7)   | 3554(4) | 485(3)  | 39(1)  |
| C(12) | 7374(8)   | 4017(4) | -119(4) | 50(1)  |
| C(13) | 7284(10)  | 4899(5) | -59(5)  | 62(2)  |
| C(14) | 7991(10)  | 5312(4) | 594(5)  | 59(2)  |
| C(15) | 8806(9)   | 4850(4) | 1206(4) | 55(2)  |
| C(16) | 8889(7)   | 3975(4) | 1145(3) | 39(1)  |
| O(7)  | 12932(11) | 2435(5) | 3737(4) | 114(3) |

Tabelle 3.6-3: Bindungslängen in  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  in [Å]

| Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   | Atom 1 | - | Atom 2 | Abstand   |
|--------|---|--------|-----------|--------|---|--------|-----------|
| Cd(1)  | - | Cl(1)  | 2,382(2)  | C(5)   | - | C(6)   | 1,490(10) |
| Cd(1)  | - | Cl(2)  | 2,383(2)  | C(6)   | - | O(4)   | 1,420(8)  |
| Cd(1)  | - | O(1)   | 2,832(6)  | O(4)   | - | C(7)   | 1,418(8)  |
| Cd(1)  | - | O(2)   | 2,764(6)  | C(7)   | - | C(8)   | 1,475(11) |
| Cd(1)  | - | O(3)   | 2,661(6)  | C(8)   | - | O(5)   | 1,414(8)  |
| Cd(1)  | - | O(4)   | 2,592(5)  | O(5)   | - | C(9)   | 1,426(8)  |
| Cd(1)  | - | O(5)   | 2,616(4)  | C(9)   | - | C(10)  | 1,491(10) |
| Cd(1)  | - | O(6)   | 2,839(6)  | C(10)  | - | O(6)   | 1,441(7)  |
| O(1)   | - | C(16)  | 1,380(7)  | O(6)   | - | C(11)  | 1,372(7)  |
| O(1)   | - | C(1)   | 1,432(7)  | C(11)  | - | C(12)  | 1,377(9)  |
| C(1)   | - | C(2)   | 1,457(10) | C(11)  | - | C(16)  | 1,399(8)  |
| C(2)   | - | O(2)   | 1,445(8)  | C(12)  | - | C(13)  | 1,393(10) |
| O(2)   | - | C(3)   | 1,392(8)  | C(13)  | - | C(14)  | 1,374(11) |
| C(3)   | - | C(4)   | 1,483(11) | C(14)  | - | C(15)  | 1,400(10) |
| C(4)   | - | O(3)   | 1,425(9)  | C(15)  | - | C(16)  | 1,380(9)  |
| O(3)   | - | C(5)   | 1,420(8)  |        |   |        |           |

Tabelle 3.6-4: Bindungswinkel in  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  in [°]

| Atom 1 | - | Atom 2 | - | Atom 3 | Winkel   |
|--------|---|--------|---|--------|----------|
| Cl(1)  | - | Cd(1)  | - | Cl(2)  | 171,0(6) |
| O(4)   | - | Cd(1)  | - | O(5)   | 64,6(2)  |
| C(16)  | - | O(1)   | - | C(1)   | 119,0(5) |
| C(3)   | - | O(2)   | - | C(2)   | 113,9(6) |
| C(5)   | - | O(3)   | - | C(4)   | 111,9(6) |
| C(7)   | - | O(4)   | - | C(6)   | 113,3(5) |
| C(8)   | - | O(5)   | - | C(9)   | 111,9(5) |
| C(11)  | - | O(6)   | - | C(10)  | 117,0(5) |
| C(12)  | - | C(11)  | - | C(16)  | 119,8(6) |
| C(11)  | - | C(12)  | - | C(13)  | 119,9(6) |
| C(14)  | - | C(13)  | - | C(12)  | 120,3(6) |
| C(13)  | - | C(14)  | - | C(15)  | 120,3(6) |
| C(16)  | - | C(15)  | - | C(14)  | 119,1(7) |
| C(15)  | - | C(16)  | - | C(11)  | 120,5(6) |



Tabelle 3.6-5: Anisotrope Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ]  
von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Atom  | U11    | U22    | U33   | U23    | U13    | U12    |
|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Cd(1) | 45(1)  | 45(1)  | 47(1) | -2(1)  | -1(1)  | 3(1)   |
| Cl(1) | 54(1)  | 64(1)  | 53(1) | 9(1)   | 4(1)   | 15(1)  |
| Cl(2) | 56(1)  | 59(1)  | 60(1) | 2(1)   | 3(1)   | 14(1)  |
| O(1)  | 62(3)  | 53(2)  | 41(2) | -2(2)  | -18(2) | -7(2)  |
| C(1)  | 64(4)  | 63(4)  | 47(4) | 6(3)   | -18(3) | -21(3) |
| C(2)  | 84(5)  | 65(4)  | 46(4) | -15(3) | -1(4)  | -24(4) |
| O(2)  | 76(3)  | 52(3)  | 43(2) | -2(2)  | 6(2)   | -10(3) |
| C(3)  | 101(6) | 73(5)  | 42(4) | -8(4)  | 8(4)   | -17(5) |
| C(4)  | 91(5)  | 69(4)  | 41(3) | 6(4)   | 5(4)   | -15(5) |
| O(3)  | 69(3)  | 49(2)  | 48(3) | 8(2)   | 2(2)   | -4(2)  |
| C(5)  | 76(5)  | 47(4)  | 56(4) | 11(3)  | 14(4)  | -7(3)  |
| C(6)  | 66(4)  | 54(4)  | 71(5) | 9(4)   | 12(4)  | -11(3) |
| O(4)  | 54(3)  | 48(3)  | 63(3) | 7(2)   | -2(2)  | -11(2) |
| C(7)  | 73(5)  | 53(4)  | 77(5) | 1(4)   | -21(4) | -21(4) |
| C(8)  | 79(5)  | 45(4)  | 64(5) | -11(3) | -11(4) | -7(4)  |
| O(5)  | 57(2)  | 43(2)  | 48(2) | -10(2) | -4(2)  | -2(2)  |
| C(9)  | 47(3)  | 63(4)  | 46(3) | -21(3) | 1(3)   | -5(3)  |
| C(10) | 51(4)  | 68(4)  | 32(3) | -11(3) | -9(3)  | -3(3)  |
| O(6)  | 52(2)  | 45(2)  | 37(2) | -6(2)  | -6(2)  | -3(2)  |
| C(11) | 34(3)  | 51(3)  | 30(3) | 0(2)   | 5(2)   | 1(2)   |
| C(12) | 43(3)  | 70(4)  | 37(3) | 3(3)   | 3(3)   | 0(3)   |
| C(13) | 59(4)  | 65(4)  | 62(4) | 22(3)  | 4(4)   | 13(4)  |
| C(14) | 68(4)  | 45(3)  | 65(4) | 8(3)   | 12(4)  | 11(3)  |
| C(15) | 59(4)  | 52(4)  | 52(4) | -7(3)  | 13(3)  | 2(3)   |
| C(16) | 40(2)  | 46(3)  | 31(3) | 3(2)   | 1(2)   | 1(2)   |
| O(7)  | 132(6) | 127(6) | 84(4) | 7(4)   | 14(5)  | 21(5)  |

Tabelle 3.6-6: Wasserstoffpositionen [ $\times 10^4$ ] und dazugehörige Temperaturfaktoren in [ $10^3 \times \text{\AA}^2$ ] von  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Atom   | x/a       | y/b     | z/c     | U(eq) |
|--------|-----------|---------|---------|-------|
| H(1A)  | 10979(9)  | 4342(5) | 2212(4) | 80    |
| H(1B)  | 11595(9)  | 3426(5) | 2445(4) | 80    |
| H(2A)  | 10228(11) | 4060(5) | 3524(4) | 80    |
| H(2B)  | 8593(11)  | 4141(5) | 2993(4) | 80    |
| H(3A)  | 7185(12)  | 3185(5) | 3984(4) | 80    |
| H(3B)  | 8887(12)  | 3143(5) | 4466(4) | 80    |
| H(4A)  | 8967(11)  | 1668(5) | 4262(4) | 80    |
| H(4B)  | 7350(11)  | 1933(5) | 4750(4) | 80    |
| H(5A)  | 5845(10)  | 730(4)  | 4275(4) | 80    |
| H(5B)  | 7451(10)  | 422(4)  | 3800(4) | 80    |
| H(6A)  | 5024(10)  | -114(5) | 3175(5) | 80    |
| H(6B)  | 4367(10)  | 820(5)  | 3043(5) | 80    |
| H(7A)  | 4396(10)  | 494(5)  | 1585(5) | 80    |
| H(7B)  | 5185(10)  | -405(5) | 1755(5) | 80    |
| H(8A)  | 7577(11)  | 4(4)    | 1016(5) | 80    |
| H(8B)  | 5956(11)  | 6(4)    | 468(5)  | 80    |
| H(9A)  | 7205(9)   | 958(4)  | -393(4) | 80    |
| H(9B)  | 8821(9)   | 1146(4) | 128(4)  | 80    |
| H(10A) | 8095(9)   | 2341(4) | -666(4) | 80    |
| H(10B) | 6351(9)   | 2385(4) | -216(4) | 80    |
| H(12)  | 6908(8)   | 3740(4) | -566(4) | 80    |
| H(13)  | 6744(10)  | 5211(5) | -463(5) | 80    |
| H(14)  | 7929(10)  | 5902(4) | 629(5)  | 80    |
| H(15)  | 9285(9)   | 5128(4) | 1649(4) | 80    |

#### 4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet die Darstellung von Komplexverbindungen der Metalle der 1. und 2. Nebengruppe mit verschiedenen Kronenethern und Cryptanden sowie deren Strukturaufklärung.

Zum Einsatz kamen die Metallhalogenide Kupfer(I)-iodid, CuI, Cadmiumchlorid, CdCl<sub>2</sub>, Cadmiumbromid, CdBr<sub>2</sub>, Quecksilberchlorid, HgCl<sub>2</sub>, Quecksilberbromid, HgBr<sub>2</sub> und Quecksilberiodid, HgI<sub>2</sub> sowie Kaliumtetraiodomercurat(II) und die Liganden Cryptand[2.2.1], Cryptand[2.2.2], Benzo[15]Krone-5 und Benzo[18]Krone-6.

Komplexe mit dem Liganden Cryptand[2.2.1] sind in der Literatur bisher wenig beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung von Komplexen mit zahlreichen Metallhalogeniden dieses Liganden untersucht, jedoch gelang es in zwei Fällen, kristalline Komplexe zu erhalten und ihre Strukturen aufzuklären:

Die Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)] [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>] (**1**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Das Kaliumion ist in den Hohlraum des Makrozyklus eingelagert und annähernd kubisch von den zwei Stickstoff- und den sechs Sauerstoffatomen umgeben. Der Winkel N1-K1-N2 beträgt hierin 177,5(5)°. Als Gegenion ist ein Kupfer-Iodkomplex, [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> entstanden. Die Kupferatome bilden ein Tetraeder. Die Iodatome sind oktaedrisch angeordnet, wobei das Kupfertetraeder die Flächen des Oktaeders besetzt.

Die Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**2**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1.

Auch hier füllt das Kaliumion den Ligandenhohlraum aus und ist von zwei Stickstoff- und sechs Sauerstoffatomen achtfach koordiniert. Für das Kation ergibt sich eine D<sub>3</sub>-Symmetrie, wobei die dreizählige Drehachse durch die beiden Stickstoffatome und Kalium verläuft. Der Winkel N11-K1-N12 beträgt 179,2(8)°.

Das Anion liegt auch hier als Dimer  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  vor, dessen Brückenbindungen mit 2,900(2) Å und 3,005(2) Å leicht unterschiedlich sind.

Die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  (**3**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Die Verbindung ist aus Kationen  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)]^+$  und Anionen  $[(\text{HgI}_3)_2]^{2-}$  aufgebaut, obwohl Quecksilber(II) im Vergleich zu Kalium über den für den Liganden Cryptand [2.2.1] idealen Ionenradius verfügt. Kalium ist von den fünf Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen des Liganden 7-fach koordiniert und bildet die achte Koordination zu einem Iodatom des Anions, so daß Kettenstücke bestehend aus zwei Kationen entstehen, zwischen denen jeweils ein dimerisiertes Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  sitzt. Aufgrund der Größe des Kaliumions und der Ausbildung einer weiteren Koordination des Kaliums zum Anion ist der Ring des Liganden jeweils zur Seite des Anions "geöffnet".

Die Verbindung  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]_2$  (**4**) kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe P-1. Der Ligand liegt als unkomplexiertes Kation  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5]^{2+}$  in protonierter Form vor. Metallionen wurden nicht komplexiert, obgleich Quecksilber(II) bei einer Koordinationszahl von sechs den gleichen Ionenradius besitzt wie Natrium und der Selektivitätspeak für den Cryptanden[2.2.1] für Natrium am größten ist.

Im dimeren Anion  $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$  ist jedes Quecksilberatom von drei Bromatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Brückenbindungsängen Hg-Br liegen zwischen 2,535(6) Å und 3,087(5) Å und bilden unsymmetrische Brücken. Die Bindungsängen der endständigen Bromatome zu Quecksilber reichen von 2,502(5) Å bis 2,550(5) Å.

Die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  (**5**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Das Kation liegt als "Sandwich-Komplex", bestehend aus zwei Benzo-[15]krone-5-Liganden und einem Kaliumatom, vor, da Kalium einen für

diesen Liganden zu großen Ionenradius hat. Für Kalium ergibt sich hierbei die Koordinationszahl zehn. Die Liganden sind zueinander leicht gestaffelt angeordnet. Das Anion liegt auch hier wieder als Dimer  $[(\text{HgI}_3)_2]^{2-}$  vor. In dieser Verbindung sind die Brückenbindungsängen Hg(1)-I(2) und Hg(1)-I(2a) mit 2,910(3) Å und 2,930(3) Å jedoch nahezu gleich.

Die Verbindung  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2\text{Hg}_2\text{I}_6]$  (**6**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 und besteht aus unendlichen Ketten von dimeren Kationen  $[\text{K}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$ , verbunden durch dimere Anionen  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  sitzt. Die Kettenbildung erfolgt durch die Wechselwirkung des Kaliums mit einem endständigen Iodatom einerseits und einer K-O-Bindung zwischen dem Zentralatom und einem Sauerstoffatom des anderen Kronenethers andererseits.

Die Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2]$  (**7**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Die Struktur besteht aus nahezu linearen HgBr<sub>2</sub>-Einheiten, die in die Mitte des Makrocyclus eingefügt sind. Quecksilber besetzt das Zentrum des Kronenethers und ist von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert, so daß sich für Quecksilber die Koordinationszahl acht ergibt. Der Bindungswinkel Br(1)-Hg(1)-Br(2) beträgt 176,80(6)°, wohingegen der Winkel Br-Hg-Br im Komplex mit 18-Krone-6 genau 180° beträgt.

Die Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Cl}_2]$  (**8**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Die linearen HgCl<sub>2</sub>-Einheiten besetzen den Makrocyclus mit Quecksilber als Zentralatom. Der Bindungswinkel Cl(1)-Hg(1)-Cl(2) beträgt 177,5(2)° und ist den Bindungswinkeln I(1)-Hg(1)-I(2) mit 177,4(3)° und Br(1)-Hg(1)-Br(2) mit 176,80(6)° mit dem jeweils gleichen Liganden C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> sehr ähnlich.

Die Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**9**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P 2_12_12_1$ . Die Struktur besteht aus linearen  $\text{CdBr}_2$ -Einheiten, die das Zentrum des Kronenethers besetzen. Das Cadmium ist als Zentralatom von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert. Seine Koordinationszahl beträgt acht. Die Abstände  $\text{Cd-O}$  zu den am Benzoring befindlichen Sauerstoffatomen sind länger als zu den gegenüberliegenden Sauerstoffatomen. In dieser Verbindung liegt neben der größten Abweichung aus der Kronenetherebene auch die größte Abweichung des Bindungswinkels  $\text{Br}(1)\text{-Cd}(1)\text{-Br}(2)$  vom Idealwert  $180^\circ$  mit  $170,18(6)^\circ$  vor im Vergleich zu den übrigen Verbindungen dieser Arbeit.

Die Verbindung  $[\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10**) kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in der Raumgruppe  $P 2_12_12_1$ . Das Cadmiumatom sitzt inmitten des Kronenethers mit ebenfalls längeren Abständen  $\text{Cd-O}$  zu den gegenüberliegenden. Der Bindungswinkel  $\text{Cl}(1)\text{-Cd}(1)\text{-Cl}(2)$  beträgt  $171,04(6)^\circ$ .

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, B. G. Teubner, Stuttgart **1994**
- [2] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Naturwiss., **1952**, 39, 368
- [3] Nicolet Instrument Corporation, Nicolet P3/V Data Collection System, **1988**
- [4] Siemens, P3/PC Data Collection, **1989**
- [5] C. J. Pedersen, J. Am. Soc., **1967**, 89, 7017
- [6] F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, B. G. Teubner, Stuttgart
- [7] E. M. Eyring et al., J. of Phys. Chem., **1977**, 81, 2118
- [8] E. M. Eyring et al., J. Am. Chem. Soc., **1977**, 99, 3400
- [9] R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y. Chan, D. J. Eathough, L. S. Bradshaw, L. D. Hansen, J.J. Christensen, J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98, 7626
- [10] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Tetrahedron Letters, **1969**, 34, 2885
- [11] J. M. Lehn, "Design of Organic Complexing Agents Strategie towards Properties" in "Alkali Metal Complexes with Organic Ligands", Struct. Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1973**
- [12] J. L. Dye, M. T. Lok, F. J. Tehan et al., Ber. Bunsen Ges., **1971**, 75, 659
- [13] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 6700
- [14] H. D. Durst, Tetrahedron Lett., **1975**, 3183
- [15] J. San Filippo et al., J. Org. Chem., **1975**, 40, 1678
- [16] C. L. Liotta, H. P. Harris, J. Am. Soc., **1974**, 96, 2250
- [17] M. Mack, H. D. Durst, Aldrichimica Acta **1976**, 9, Nr 1
- [18] G. W. Gokel, Crown Ethers and Cryptands, Royal Soc. Chem., Cambridge **1991**
- [19] B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn, Macrocyclic Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**
- [20] C. R. Paige, A. F. Richardson, Can. J. Chem., **1984**, 62, 332
- [21] M. E. Essawi, S. A. El Khalik, K.-F. Tebbe, Acta Crystallogr., **1996**, C 52, 818
- [22] M. G. B. Drew, K. C. Lee, K. F. Mok, Inorg. Chim. Acta, **1989**, 155, 39
- [23] A. Hazell, Acta Crystallogr. **1988**, C 44, 88
- [24] J. Kim, K. Kim, J. Coord. Chem., **1996**, 37, 7

- [25] J. Pickardt, P. Wischlinsky, Z. Kristallographie, **1995**, 210, 893
- [26] Y. und A. Simonov, A. A. Dvorkin, M. S. Fonar, E. V. Ganin, S. A. Kotlyar, J. Inclusion Phen., **1991**, 11, 1
- [27] Y. Kawasaki, Y. Matsuura, Chem. Lett., **1984**, 155
- [28] R. D. Rogers, A. H. Bond, J. L. Wolff, J. Coord. Chem., **1993**, 29, 187
- [29] G. Helgesson, S. Jagner, J. Chem. Soc., Dalton Trans, **1993**, 1069
- [30] W. Dreissig, Z. Dauter, A. Cygan, J. F. Biernat, Inorg. Chim. Acta, **1985**, 96, 21
- [31] F. Vögtle, E. Weber, Angew. Chemie , **1979**, 91, 813
- [32] R. D. Rogers, A. H. Bond, Inorg. Chim. Acta, **1996**, 250, 105
- [33] V. K. Bel'sky, N. R. Streltsova, B. M. Bulychiev, P. A. Storozhenko, L. V. Ivankina, A. I. Gorbuno, Inorg. Chim. Acta, **1989**, 164, 211
- [34] F. Dejehet, R. Debuyst, Yun Yi Wei, J. P. Declercq, B. Tinant, J. Chim.Phys., **1987**, 84, 107
- [35] F. Dejehet, R. Debuyst, F. Mullie, J. M. Arietta, G. Germain, M. van Meerssche, J. Chim. Phys.Phys.-Chim. Biol., **1983**, 80, 355
- [36] F. Dejehet, R. Debuyst, J. P. Declercq, J. Chim.Phys.Phys.-Chim. Biol., **1986**, 83, 85
- [37] M. A. Bush, M. R. Truter, J. Chem. Soc.,Perkin Trans. 2, **1972**, 341
- [38] P. R. Mallison, M. R. Truter, J. Chem. Soc.,Perkin Trans. 2, **1972**, 1818
- [39] T. Sakurai, K. Kobayashi, S. Tsuboyama, Y. Kohno, N. Azuma, K. Ishizu, Acta Crystallogr., **1983**, C 39, 206
- [40] Yong Li, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1996**, 69, 2513
- [41] Jing-Chao Tao, Kui-Ling Ding, Yang-Jie Wu, Ying Zhu, Chin. J. Chem., **1992**, 10, 513
- [42] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, E. C. Steiner, Acta Crystallogr., **1975**, B 31, 1420
- [43] D. Moras, B. Metz, R. Weiss, Acta Crystallogr., **1973**, B 29, 383
- [44] J. Giusti, G. G. T. Guarini, P. Orioli, P. Paoletti, Thermochim. Acta, **1990**, 162, 99
- [45] D. Moras, R. Weiss, Acta Crystallogr., **1973**, B 29, 396



- [46] N. K. Dallay, K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, Xiaolan Kou, R. M. Izatt, J. Heterocycl. Chem., **1995**, 32, 1201
- [47] F. J. Tehan, B. L. Barnett, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 7203
- [48] R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 5561
- [49] R. H. Huang, D. L. Ward, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 5707
- [50] J. Pickardt, B. Kühn, Z. Naturforschung, **1994**,
- [51] J. Pickardt, B. Kühn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 451
- [52] J. Pickardt, G.-T. Gong, I. Hoffmeister, Z. Naturforsch., **1995**, B 50, 993
- [53] G. Helgesson, S. Jagner, Inorg. Chem., **1991**, 30, 2574
- [54] F. Mathieu, B. Metz, D. Moras, R. Weiss, J. of American Chemical Society, **1978**, 4412
- [55] S. B. Larson, J. N. Ramsden, S. H. Simonsen, J. J. Lagowski, Acta Crystallogr., **1983**, C 39, 1646
- [56] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Univ. of Cambridge, England **1986**
- [57] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Göttingen **1993**
- [58] A. L. Spek, Pluton, University of Utrecht **1992**
- [59] N. P. Rath, E. M. Holt, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 665
- [60] H. Hartl, F. M.-H.-Abadi, Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I), Sonderdruckanforderung
- [61] Yude, Boysen, Z. f. Kristallogr., **1990**, 191, 79
- [62] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, J. C. S. Dalton, **1976**, 2329
- [63] K.-F. Tebbe, A. Kavosian, Z. Naturforschung, **1993**, 48 b, 438
- [64] G. Kräuter, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Naturforschung, **1989**, 44b, 444
- [65] P. Luger, C. Andre, R. Rudert, D. Zobel, Acta Crystallogr., **1992**, B48, 33
- [66] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH, Weinheim, **1988**
- [67] T. Hahn, International Tables of Crystallography, Vol. IV, D. Riedel Publishing Company, Dordrecht **1983**
- [68] D. A. Pears et al, Acta Cryst., **1986**, C 42, 51

- [69] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.*, **1972**, 16
- [70] J. M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 92